

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



Digitized by the Internet Archive
in 2025

QD

1

A716

ser. 9

v. 2

PER

ANNALES
DE CHIMIE

K

NEUVIÈME SÉRIE
DES « ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE »

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME II

PARIS
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
Boulevard Saint-Germain, 120

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
Quai des Grands-Augustins, 55

Reprinted with the permission of the original publishers

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue
New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited
Berkeley Square House
London, W. 1.

ANNALES
DE CHIMIE

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

TABLE DES MATIÈRES.

TOME II (9^e SÉRIE).

	Pages
Recherches sur les sels acides des acides bibasiques (1 ^{er} Mémoire); par MM. E. JUNGFLEISCH et PH. LANDRIEU.....	5
Encore les anomalies dans l'analyse des minerais de platine; par M. le D ^r H.-C. HOLTZ.....	56
Recherches sur la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés; par M. M. DELACRE.....	63
Sur le fluorure d'argent; par MM. A. GUNTZ et A.-A. GUNTZ junior.....	101
Action du gaz ammoniac sur les chlorhydrates d'amines primaires; par M. F. BIDET.....	132
Étude de l'action du gaz carbonique sur les sulfures minéraux; par M. M. COSTEANU.....	189
Synthèse de polypeptides par action de la glycérine sur le glyocolle; étude dynamique; par M. L.-C. MAILLARD....	210
Réfraction et rotation magnétique; par MM. CH. MOUREU, P.-TH. MULLER et J. VARIN.....	269
Recherches sur divers composés acétyléniques (2 ^e Mémoire); par M. R. LESPIEAU.....	280
Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. — Cétones γ -chlorées et produits de transformation (I); par M. HENRI WOHLGEMUTH.....	292

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Recherches sur les sels acides des acides bibasiques (2 ^e Mémoire); par MM. E. JUNGFLEISCH et PH. LANDRIEU.....	333
Sur la constitution du linalol; par MM. Ph. BARBIER et R. LOCQUIN	389
Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. — Cétones γ -chlorées et produits de transformation (II); par M. HENRI WOHLGEMUTH.....	403
Table des matières du Tome II de la 9 ^e série.....	467

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME II
DE LA 9^e SÉRIE.

ANNALES DE CHIMIE.

RECHERCHES SUR LES SELS ACIDES DES ACIDES BIBASIQUES;

PAR MM. É. JUNGFLEISCH ET P^H. LANDRIEU.

Premier Mémoire :

CAMPHORATES DROITS DES MÉTAUX ALCALINS.

INTRODUCTION.

Les problèmes posés par les isoméries remarquables, exceptionnelles pourrait-on dire, reconnues sur les acides camphoriques, nous ont paru rendre utile un nouvel examen des combinaisons diverses de ces acides. L'étude de ces isoméries nous a portés, notamment, à comparer les sels que les divers acides camphoriques, actifs ou inactifs, forment avec un même métal. Nous avons reconnu bientôt que ces acides engendrent avec une facilité particulière des sels acides et suracides multipliés, dont la production se réalise dans des conditions assez spéciales que nous avons voulu préciser. Ces recherches nous ayant permis de relever des faits qui ajoutent à nos connaissances générales sur les sels acides, nous avons développé l'étude des camphorates, qui avaient été l'occasion de nos premières constatations sur ce sujet.

Le présent Mémoire fournit les observations faites sur les camphorates droits ou camphorates ordinaires.

Dès les premiers pas dans cette voie, nous avons dû reconnaître que les données fournies antérieurement sur quelques-uns de ces sels manquent souvent de précision ou d'exactitude. Les premières, dues à Bouillon-Lagrange,

datent de la fin du XVIII^e siècle, c'est-à-dire d'une époque où les idées sur la basicité des acides et sur la constitution des sels étaient encore très vagues. Les travaux de Brandes, de Buckholz et de quelques autres chimistes vinrent ensuite; les mêmes difficultés qui avaient arrêté Bouillon-Lagrange ne furent pas surmontées. Le *Traité de Chimie organique* de Gerhardt et divers Recueils ont fait remarquer que les résultats relevés jusqu'à leur publication sont fréquemment discordants et même contradictoires. Les travaux de Malaguti et de Laurent, parus vers le milieu du XIX^e siècle, sont plus précis, mais ne portent que sur un très petit nombre de faits. La plus importante contribution apportée à l'histoire des camphorates droits fait l'objet de deux Mémoires de R. Kemper, parus en 1862 et 1864 : le premier était relatif aux camphorates neutres et le second aux camphorates acides. Peu de publications sur les camphorates ont suivi celles de Kemper; elles ont été en quelque sorte accidentelles et n'ont porté que sur des sels isolés.

Il ressort de cet exposé que très peu de camphorates acides ont été connus jusqu'ici. Cela résulte explicitement d'un résumé placé par Kemper dans l'Introduction de son second Mémoire : « Des sels acides ont été obtenus seulement avec le baryum et le calcium, pour lesquels on puisse écrire des formules ». Cette phrase précise l'état de la question.

A propos de chaque groupe de camphorates, nous indiquerons les recherches antérieures dont ces sels ont été l'objet. Les Mémoires auxquels nous renverrons sont les suivants :

- (A) BOUILLON-LAGRANGE, *Ann. Ch.*, 1^{re} série, t. XXIII, p. 153 (An V), et t. XXVII, p. 19 (An VI). — (B) BRANDES, *Archiv. für. Pharm.*, t. IX, p. 167. — (C) BUCKHOLZ. — (D) MALAGUTI, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2^e série, t. LXIV,

p. 157 (1837); *Journ. de Ph. et de Ch.*, 2^e série, t. XIII, p. 74 et p. 513 (1837). — (E) LAURENT, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2^e série, t. LXIII, p. 207 (1836); *C. R. Acad. Sc.*, t. XX, p. 511 (1845). — (F) R. KEMPER, *Archiv. für Pharm.*, t. CLIX, p. 106 (1862), et t. CLXVII, p. 23 (1864). — (G) HARTMANN, *Berichte d. deutsch. ch. G.*, t. XXI, p. 224 (1888). — (H) TH. THOMSEN, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXV, p. 145 (1887). — (J.) BERNHARDI. — (K) BOUCSEIN, *N. Arch. Pharm.*, t. LXXXIII, p. 277. — (L) GERHARDT, *Traité de Ch. org.*, t. III, p. 702. — (M) MANNING et EDWARDS, *Amer. Chem.*, t. X, p. 234-235. — (N) GMELIN, *Handbuch*, t. VII, p. 314. — (O) HARFF....

La multiplicité des camphorates acides que nous avons observés rend insuffisantes les désignations adoptées d'ordinaire. Dans le cours de ce Mémoire, nous attribuerons à ces sels des noms qui ont l'avantage de se rapprocher de désignations actuellement adoptées dans des cas analogues, mais qui devront être modifiés plus tard pour être mis d'accord avec nos conclusions. Nous appellerons donc provisoirement *camphorates*, *dicamphorates*, *tricamphorates*, *tétracamphorates*, etc., les combinaisons formées par 1^{mol}, 2^{mol}, 3^{mol}, 4^{mol}, etc., d'acide camphorique bibasique, en indiquant ensuite par un adjectif la nature et le nombre d'équivalents du métal salifié. Nous dirons ainsi *camphorate monosodique* pour le camphorate acide de sodium proprement dit, dans lequel on admet qu'un équivalent de soude a saturé une seule des deux fonctions acides de l'acide camphorique bibasique; on dira encore *dicamphorate monopotassique* pour un sel formé de 2^{mol} d'acide camphorique bibasique, dans lequel un seul des quatre hydrogènes métalliques de l'ensemble est remplacé par 1^{at} de potassium; on dira également *tricamphorate monosodique*, pour un sel

engendré par 3^{mol} d'acide camphorique bibasique, un seul des 6^{at} d'hydrogène métallique de l'ensemble étant remplacé par 1^{at} de sodium; etc.

Pour les camphorates et polycamphorates de métaux divalents, on dira, par exemple, *dicamphorate hémibarytique*, pour le composé dans lequel 2^{mol} unies d'acide camphorique bibasique ont un de leurs 4^{at} d'hydrogène métallique remplacé par un équivalent de baryum, c'est-à-dire par 0^{at},5 de baryum. Une semblable désignation a été employée ici pour maintenir en évidence les analogies existant entre ces composés et ceux formés par les métaux monovalents; on l'a utilisée pour cette raison à la place d'une autre désignation plus correcte, qui viserait, par exemple, le composé de formule double contenant 1^{at} de métal divalent.

Telles sont les désignations que nous emploierons d'abord. On verra plus loin que la constitution des camphorates acides et suracides est différente de celle admise jusqu'ici : ces composés sont des combinaisons d'un camphorate neutre, bimétallique, avec l'acide camphorique libre, $C^{10}H^{14}O^4M^2$, $C^{10}H^{16}O^4$, par exemple. Ce fait devra entraîner une modification de leurs désignations.

Les méthodes d'analyses que nous avons employées ne présentent aucune particularité qui mérite d'être signalée, du moins pour les sels neutres.

Quant aux sels acides et suracides, ils ne peuvent être desséchés à 100° par les moyens ordinaires; à cette température, après leur eau de cristallisation, ils perdent très lentement de l'acide camphorique qui donne un sublimé d'anhydride. A 70°, cette perte ne se produit pas, et la dessiccation se réalise correctement, mais avec lenteur. On l'a activée parfois en enfermant la prise d'essai à dessécher, déposée sur un vase ouvert et taré, dans un

dessiccateur fermé, de petites dimensions, contenant de l'anhydride phosphorique que l'on a préalablement porté au rouge dans l'air sec; en plaçant l'ensemble dans une étuve à 70°, la dessiccation s'opère rapidement et régulièrement. Dans l'étuve à 100°, la vapeur organique émise par les camphorates acides agit sur l'anhydride phosphorique, dont la surface brunit lentement; à 70°, cet accident ne se produit pas, même après un temps prolongé. L'anhydride phosphorique, lorsqu'il n'a pas été chauffé dans l'air sec, abandonne des composés volatils, qu'on peut à la rigueur fixer en introduisant dans le vase à dessécher, à côté du sel, une capsule contenant quelques pastilles de potasse.

Pour apprécier la valeur des résultats analytiques, il est indispensable de tenir compte de ce fait que les camphorates acides ou suracides ne peuvent être purifiés par de nouvelles cristallisations, l'eau les décomposant. Les produits analysés sont donc toujours souillés plus ou moins des substances contenues dans l'eau mère qui les a déposés.

D'ailleurs nos expériences ayant exigé l'analyse d'un très grand nombre d'échantillons, nous avons dû nous limiter et rapporter seulement quelques exemples indispensables.

Nous allons exposer les faits observés sur les camphorates droits des principaux métaux. Nous développerons ensuite, sous forme de conclusions, les considérations d'ordre général qui résultent de notre étude.

A. — Camphorates *d* de sodium.

Les publications antérieures ont porté uniquement sur le camphorate neutre. Nous avons obtenu et étudié trois sels sodiques : le *camphorate d disodique* ou *sel neutre*, le *camphorate d monosodique* ou *sel acide normal*, et le *tricamphorate d monosodique*, qui est un sel suracide.

I. CAMPHORATE *d* DISODIQUE, $C^{10}H^{14}O^4Na^2 + 3H^2O$. — Ce sel neutre a été décrit par Bouillon-Lagrange (A), par Brandes (B) et enfin par Kemper (F). Les données de ces chimistes sont assez discordantes. Leurs analyses ont porté seulement sur des échantillons séchés à 100°; l'hydratation du sel n'a été fixée en aucun cas. L'aspect des cristaux, leur solubilité, leur tenue à l'air, etc., sont l'objet d'indications contradictoires; efflorescent suivant Bouillon-Lagrange, le sel est déliquescent d'après Brandes ou Kemper, etc.

Pour préparer le camphorate *d* neutre de sodium, on neutralise par la soude l'acide camphorique *d* dissous et l'on concentre à chaud jusqu'à pellicule. Après refroidissement, le sel se dépose lentement en aiguilles, qui forment avec l'eau mère un magma cristallin. On sépare le liquide des cristaux en soumettant ceux-ci à l'action de la force centrifuge, dans un appareil clos. A cet effet, on place le mélange sur un tampon de coton, dans un tube étiré en entonnoir, dont la douille assez large s'adapte par un caoutchouc à un récipient cylindrique destiné à recevoir l'eau mère; l'ensemble étant disposé dans une centrifugeuse, le liquide sirupeux est entraîné et passe limpide dans le vase inférieur; bientôt les cristaux se trouvent parfaitement essorés. On les maintient ensuite pendant quelque temps entre des doubles de papier buvard, en renouvelant les contacts.

Lorsqu'ils ont été ainsi purifiés, les cristaux se présentent en aiguilles prismatiques, brillantes, incolores, absorbant un peu l'humidité de l'air.

ANALYSES. — 1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Quatre échantillons de sel cristallisé ont perdu respectivement à 100° : 28,7; 30,1; 30,8 et 30,9 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Na^2 + 3H^2O$: 30,68 d'eau pour 100.

2° *Dosage du sodium.* — Deux échantillons de sel sec

ont donné, sous forme de SO^4Na^2 , 18,96 et 18,92 de Na pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{Na}^2$: 18,85 de Na pour 100.

3^o *Acidité*. — Nulle.

Solubilité. — Le sel est très soluble dans l'eau. On a déterminé la composition de la solution sirupeuse dans laquelle il a cristallisé à 13^o-14^o. La masse en cristallisation avait été maintenue en vase fermé pendant 8 jours à la même température, et agitée de temps en temps. Le liquide épais a été séparé des cristaux par l'action de la force centrifuge, dans un appareil complètement fermé, en employant le dispositif indiqué plus haut. Deux échantillons des liquides ayant été évaporés, et le résidu séché à 110^o, on a obtenu respectivement 50g,48 et 49g,77 de sel sec pour 100g de solution, autrement dit 100g,19 et 99g,08 de sel sec pour 100g d'eau. Le camphorate *d* disodique sec est donc soluble à la température de 13^o-14^o dans un poids d'eau très sensiblement égal au sien.

II. CAMPHORATE *d* MONOSODIQUE, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{Na}$. — Le camphorate *d* acide normal de sodium ne prend naissance que dans des circonstances assez particulières.

Lorsqu'on abandonne, à l'évaporation spontanée, une solution aqueuse contenant, sur 200g, 10g d'acide camphorique *d* ($\frac{1}{20}$ de molécule) et 2g de NaOH ($\frac{4}{20}$ de molécule), c'est-à-dire une solution renfermant l'acide et la base dans les proportions du sel acide normal, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{Na}$, il ne tarde pas à se déposer des cristaux très nets, très brillants, très réfringents, que leurs propriétés et les dosages acidimétriques font reconnaître pour de l'acide camphorique. A une concentration plus avancée, l'acide camphorique cesse de se séparer, et il se dépose des cristaux qui se succèdent de moins en moins acides, à mesure que l'évaporation se poursuit; finalement la liqueur, devenue sirupeuse, reste presque exclusivement chargée de camphorate disodique ou camphorate neutre; celui-ci

cristallise lorsqu'on expose le produit dans une atmosphère desséchée.

Si l'on procède par des cristallisations de la même solution progressivement concentrée à chaud, on obtient d'abord de l'acide camphorique, puis du tricamphorate monosodique, du camphorate monosodique et du camphorate disodique, ce dernier toujours en proportion importante.

Nous reviendrons plus loin sur ces faits qui surprennent au premier abord. Ils expliquent pourquoi le camphorate *d* acide de sodium n'avait pas été obtenu jusqu'ici; leur connaissance nous a permis de préciser les conditions de formation de ce sel.

Le camphorate monosodique cristallise dans des liqueurs très concentrées, contenant plus de 30 parties de camphorate neutre de sodium pour 2,8 à 10 parties d'acide camphorique dans 100 parties de liqueur.

On l'obtient, par exemple, en dissolvant 19g d'acide camphorique *d* dans 125^{cm}³ de solution normale de soude, ce qui correspond à 15g,25 de camphorate neutre de sodium pour 6g,5 d'acide camphorique libre, puis en évaporant à chaud jusqu'à ce que l'ensemble pèse moins de 50g. Le sel acide se dépose lentement à froid, en cristaux fins. On recueille ceux-ci, on les essore soigneusement, puis on les sèche entre des plaques de porcelaine dégourdie. Les cristaux ne peuvent être purifiés par cristallisation dans l'eau; repris par l'eau, ils se dédoublent et forment des produits variables avec la dilution: acide camphorique, tricamphorate monosodique ou camphorate disodique. Les cristaux du sel acide sont donc souillés par des traces de camphorate neutre, sel déliquescent que contient l'eau mère. A cet égard, il est avantageux de les essorer à la centrifugeuse.

Ce sel constitue de petites aiguilles fines, non déterminables, incolores.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — On rappellera ici (voir p. 8) que les camphorates acides abandonnent de l'acide camphorique à 100°, mais qu'ils peuvent être desséchés à 70° sans en abandonner. Quatre échantillons de sel cristallisé ont perdu respectivement, à 70° : 3,2; 3,4; 5,11 et 5,30 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Na + \frac{1}{2}H^2O$: 3,89 d'eau pour 100. Le sel cristallise donc anhydre ou avec $\frac{1}{2}H^2O$.

2^o *Dosage du sodium.* — Deux échantillons de sel sec ont donné, sous forme de SO^4Na^2 , 10,63 et 10,50 de Na pour 100. Théorie $C^{10}H^{15}O^4Na$: 10,35 de Na pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Le dosage de l'acide libre a été pratiqué sur des échantillons provenant de diverses préparations. Trois échantillons de sel sec ont neutralisé des quantités de Na OH correspondant à 44,05; 43,60 et 44,60 d'acide camphorique libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Na$: 45,04 d'acide camphorique libre pour 100.

III. TRICAMPHORATE MONOSODIQUE, $C^{10}H^{15}O^4Na$, $2C^{10}H^{16}O^4 + 2H^2O$. — Le tricamphorate monosodique se dépose, après l'acide camphorique, quand on concentre une liqueur contenant l'acide camphorique *d* et la soude dans des proportions qui correspondent à un camphorate monosodique ou à un tricamphorate monosodique. Nous reviendrons plus loin sur les circonstances de sa formation.

On le prépare facilement en laissant refroidir une liqueur bouillante contenant, pour 100 parties de solution, de 3 à 10 parties d'acide camphorique *d* et de 10 à 30 parties de camphorate disodique.

On l'obtient en cristaux nets, légèrement efflorescents. M. Wyruboff a bien voulu nous communiquer les résultats de leur étude cristallographique :

« Petits cristaux clinorhombiques, à faces peu planes. Les formes observées sont : p (001) h , $h^{\frac{1}{2}}$. Cette dernière

forme assez rare ne présente jamais qu'une seule face ($\bar{1}11$).
Clivage facile p (001).

$$0,7072 : 1 : 0,6036; \quad p h^1 (= 001.100) \ 94^\circ, 54.$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$nm (\bar{1}10.110)$	»	*109° 42'
$pm (001.110)$	»	94
$b^{\frac{1}{2}}p (\bar{1}11.001)$	»	131 40
$b^{\frac{1}{2}}m (\bar{1}11.\bar{1}10)$	101° 40'	101 46

» Plan des axes optiques perpendiculaire au plan de symétrie et situé dans l'angle obtus γ . Bissectrice aiguë négative. »

Ces cristaux constituent bien une espèce chimique : ils se précipitent, en effet, identiques à eux-mêmes, à la même température, dans des eaux mères ayant des compositions très différentes.

On ne peut les purifier par cristallisation; repris par l'eau, ils se dédoublent : la liqueur concentrée dépose de l'acide camphorique et retient du camphorate neutre.

Lorsqu'on traite par l'éther pur et sec les cristaux deséchés, ils ne cèdent à ce véhicule que des quantités très faibles d'acide camphorique. Il n'en est pas ainsi quand le même traitement est effectué en présence de l'eau; le dissolvant enlève alors des quantités importantes d'acide camphorique.

ANALYSES. — Les analyses suivantes ont porté sur des échantillons provenant de préparations diverses :

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Cinq échantillons de sel cristallisé ont perdu respectivement, à 70° : 4,7; 5,16; 5,11; 5,50 et 4,90 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1Na$, $2C^{10}H^{16}O^1 + 2H^2O$: 5,47 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du sodium.* — Six échantillons de sel sec ont donné, sous forme de SO^1Na^2 , 3,98; 3,63; 3,70;

3,89; 3,94 et 3,85 de Na pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Na$, $2C^{10}H^{16}O^4$: 3,69 de Na pour 100.

3° *Dosage de l'acidité.* — Six échantillons de sel sec ont neutralisé des quantités de Na OH correspondant à 80,90; 80,43; 79,90; 79,81; 80,60 et 80,80 d'acide camphorique pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Na$, $2C^{10}H^{16}O^4$: 80,38 d'acide camphorique pour 100.

IV. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES DE SODIUM. — En préparant les différents sels acides formés par l'acide camphorique *d* avec un même métal, nous avons constaté que chacun d'eux peut se séparer de liqueurs de compositions fort diverses. Les faits observés sur les sels de sodium suffiraient à le montrer.

Par exemple, une solution renfermant, pour 100g, 20g,70 de camphorate neutre de sodium et 4g d'acide camphorique, dépose, par refroidissement, le tricamphorate monosodique. Elle abandonne le même sel, lorsqu'elle a été chargée de 5g d'acide camphorique au lieu de 4g.

De même, deux solutions chaudes, contenant toutes deux, pour 100g, 4g d'acide camphorique, la première renfermant 12g,2 de camphorate neutre alors que la seconde en contient 25g,8, soit plus du double, déposent, l'une et l'autre, par refroidissement, le même sel, le tricamphorate monosodique.

D'autres expériences, qu'il n'est pas utile de détailler, ont d'ailleurs établi que la nature du corps séparé ne dépend pas, au moins dans les conditions normales, de phénomènes particuliers de cristallisation ou de sursaturation.

Nos premières observations nous ont incités à rechercher les conditions précises de formation des différents camphorates, ainsi que les relations qui rattachent la composition des eaux mères à celle des corps cristallisés

que ces eaux mères ont déposés. Les méthodes employées dans ce but se résument aux principes suivants, qui, d'ailleurs, ont été semblablement appliqués à l'étude des autres camphorates métalliques.

Dans le cas du sodium, par exemple, on a préparé de nombreuses solutions renfermant l'acide et le sel neutre dans les proportions les plus variées, et on les a amenées à cristalliser par refroidissement : les cristaux déposés ont été maintenus en contact prolongé avec l'eau mère, à une température fixe ; on a attendu pendant un temps suffisant pour que le mélange, fréquemment agité, ait atteint un état d'équilibre invariable. On a alors séparé le liquide des cristaux. Sur ces derniers, on a dosé l'eau de cristallisation, on a déterminé acidimétriquement l'acide camphorique libre, et pesé le métal sous forme de sulfate. Pour analyser l'eau mère, sur un poids donné de celle-ci, on a dosé l'acide camphorique libre par un titrage à la soude ; évaporant ensuite à sec la solution neutralisée, on a pesé le résidu formé par le camphorate neutre préexistant au titrage auquel s'ajoute celui résultant de la neutralisation ; on a calculé enfin le poids de camphorate neutre préexistant. Le poids de l'eau a été obtenu en soustrayant du poids de la prise d'essai l'ensemble des poids de l'acide camphorique libre et du camphorate neutre préexistant.

En partant des résultats ainsi recueillis, on a connu : 1^o la nature des cristaux déposés ; 2^o la composition de la solution qui les a déposés, à température donnée, et a finalement formé avec eux un système en équilibre.

Les facteurs de cet équilibre présentent une grande stabilité ; des expériences répétées les reproduisent constamment. Ils ont acquis une certitude plus grande par le rapprochement des chiffres provenant de nombreuses séries de déterminations exécutées suivant le même principe, mais variées dans leurs formes.

Ces expériences multipliées ont permis d'embrasser l'ensemble du phénomène. Elles ont établi la relation qui existe, pour une température donnée, entre la nature des divers cristaux déposés et la composition de la liqueur dont ils se sont séparés. Le rapprochement des données ainsi acquises nous a permis, en outre, de fixer les limites de composition des eaux mères fournissant l'un ou l'autre des camphorates de sodium, plus ou moins acides, précédemment décrits.

Il est inutile de rapporter ici tous les détails des expériences sur les camphorates sodiques. Nous nous bornerons à grouper leurs résultats dans des Tableaux, en les classant d'après la nature des cristaux déposés : acide camphorique, tricamphorate monosodique, camphorate monosodique et camphorate disodique, et en les rangeant, dans chaque classe, d'après la richesse des eaux mères en sel neutre.

Le *Tableau I* donne les compositions des eaux mères ayant fourni de l'acide camphorique cristallisé ; ces compositions sont rapportées à 100³ d'eau mère ; elles sont présentées sous deux formes, en poids ou en équivalents. On a d'ailleurs séparé les résultats en deux groupes suivant que les températures ont été comprises entre 13° et 16° ou entre 17° et 23°. Pour le premier groupe, les températures sont assez homogènes et assez précises, les cristallisations ayant été opérées dans une cave. Pour le second groupe, les températures sont celles d'une pièce de laboratoire, c'est-à-dire moins régulières : elles laissent voir les hésitations du commencement.

Les *Tableaux II* et *II bis* fournissent de même la composition (en poids et en équivalents) des liqueurs ayant déposé du tricamphorate monosodique cristallisé.

Le *Tableau III* est relatif aux solutions ayant déposé des cristaux de camphorate monosodique.

Le *Tableau IV* résume les résultats obtenus avec les eaux mères ayant déposé du camphorate disodique.

TABLEAU I.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DE L'ACIDE CAMPHORIQUE *d* ENTRE 13° ET 16° ET ENTRE 17° ET 23°.
Poids et équivalents dans 100^e d'eau mère.

Nos.	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate disodique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
Ac. C. IV	13,5°	Acide camphorique <i>d</i>	0,617	0,00617	0,00	0,00	99,383
Ac. C. III	»	»	0,022	0,00622	0,00	0,00	99,378
Ac. C. II	»	»	0,626	0,00626	0,00	0,00	99,374
Ac. C. I	»	»	0,629	0,00629	0,00	0,00	99,371
C. Na. 46	14-15°	»	2,03	0,0203	4,19	0,0343	93,78
C. Na. 30	15-16°	»	2,87	0,0287	8,32	0,0682	88,81
C. Na. 32	»	»	3,03	0,0303	10,05	0,0823	86,92
Ac. C. V	19	»	0,708	0,00708	0,00	0,00	99,292
Ac. C. VI	»	»	0,702	0,00702	0,00	0,00	99,298
Ac. C. VII	19,1	»	0,710	0,00710	0,00	0,00	99,290
Ac. C. VIII	»	»	0,722	0,00722	0,00	0,00	99,278
C. Na. 6	20	»	1,68	0,0168	2,46	0,0202	95,86
C. Na. 4	17	»	2,32	0,0232	5,77	0,0473	91,91
C. Na. 2	17	»	2,96	0,0296	8,41	0,0690	88,63
C. Na. 7	20	»	3,06	0,0306	9,36	0,0767	87,58
C. Na. 8	20	»	3,24	0,0324	9,79	0,0803	86,97

TABLEAU II.
SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU TRICAMPHORATE MONOSODIQUE ENTRE 13° ET 16°.
Poids et équivalents dans 100^e d'eau mère.

Nos.	T. °	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate disodique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C.Na. 44.....	14-15	Mélange d'acide et de tricar- phate monosodique.	2,97	0,0297	7,80	0,0639	89,23
C.Na. 39.....	13-14	Tricamph. monosodique.	2,87	0,0287	9,06	0,0742	88,07
C.Na. 31.....	15-16	»	2,90	0,0290	9,66	0,0793	87,44
C.Na. 45.....	14-15	»	2,94	0,0294	10,46	0,0857	86,60
C.Na. 33.....	13-14	»	2,74	0,0274	13,28	0,1089	83,98
C.Na. 27.....	13,5	»	2,68	0,0268	14,99	0,123	82,33
C.Na. 28.....	15-16	»	2,74	0,0274	17,22	0,141	80,04
C.Na. 37.....	14-15	»	2,77	0,0277	17,43	0,142	79,80
C.Na. 25.....	13,5	»	2,64	0,0264	17,53	0,143	79,83
C.Na. 40.....	13-14	»	2,77	0,0277	20,36	0,167	76,87
C.Na. 38.....	15-16	»	2,86	0,0286	22,89	0,187	74,25
C.Na. 21.....	15-16	»	2,87	0,0287	25,62	0,210	71,51
C.Na. 41.....	13-14	»	2,77	0,0277	26,57	0,218	70,66
C.Na. 48.....	14-15	»	2,89	0,0289	27,41	0,224	69,70
C.Na. 47.....	13-14	»	2,74	0,0274	30,69	0,251	66,57
C.Na. 29.....	13-14	»	2,63	0,0263	32,75	0,268	64,62

TABLEAU II bis.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU TRICAMPHORATE δ MONOSODIQUE ENTRE 17° ET 23°.
Poids et équivalents dans 100^e d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate disodique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Na. 26.....	23 ⁰	Tricamphor. monosodique.	3,18	0,0318	11,39	0,0934	85,43
C. Na. 24.....	23	»	3,21	0,0321	11,99	0,0983	85,81
C. Na. 15.....	23	»	3,18	0,0318	12,32	0,101	84,50
C. Na. 19.....	23	»	3,12	0,0312	14,07	0,1154	82,81
C. Na. 17.....	20	»	3,23	0,0323	14,76	0,121	82,01
C. Na. 22.....	20	»	3,02	0,0302	14,84	0,1217	82,14
C. Na. 20.....	23,5	»	3,10	0,0310	15,06	0,1235	81,84
C. Na. 3.....	17	»	2,93	0,0293	18,17	0,149	78,90
C. Na. 23... ..	20	»	3,04	0,0304	19,27	0,158	77,69
C. Na. 16.....	17	»	2,90	0,0290	22,08	0,181	75,02
C. Na. 12.....	23	»	3,45	0,0345	22,93	0,188	73,62
C. Na. 18.....	23	»	3,10	0,0310	25,86	0,212	72,04
C. Na. 9.....	20	»	3,88	0,0388	29,18	0,239	66,44
C. Na. 14.....	23	»	3,36	0,0336	29,52	0,242	67,02
C. Na. 10.....	20	»	4,13	0,0413	30,62	0,2651	65,25
C. Na. 42.....	20	»	3,24	0,0324	32,68	0,267	64,08

TABLEAU III.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE MONOSODIQUE, DE 13° A 16° OU DE 17° A 23°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os}	T. °	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate disodique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Na. 34.....	14-15	Camphorate monosodique.	2,29	0,0229	40,10	0,328	57,61
C. Na. 35.....	»	»	2,17	0,0217	40,54	0,332	57,29
C. Na. 36.....	»	»	1,06	0,0106	47,04	0,385	51,50
C. Na. 43.....	20	»	1,68	0,0168	40,38	0,331	57,94
C. Na. 44.....	»	»	1,40	0,0140	43,92	0,360	55,18
C. Na. 5.....	»	»	1,83	0,0183	44,16	0,362	54,01

TABLEAU IV.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE d DIDOSIQUE DE 13° A 14°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os}	T. °	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate disodique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Na. 43.....	13-14	Camphorate disodique.	0,88	0,0088	49,60	0,406	49,52
C. Na. II.....	»	»	0,00	0,00	49,77	0,408	50,23
C. Na. I.....	»	»	0,00	0,00	50,48	0,413	49,52

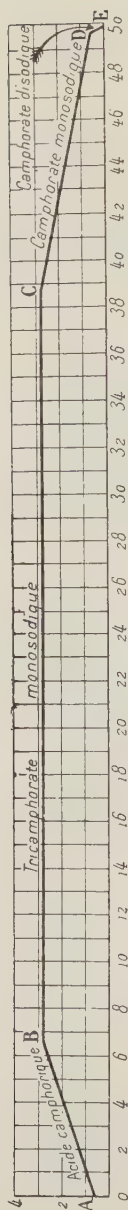


Fig. 1. — Conditions de formation des camphorates de sodium.

Les Tableaux précédents comparent des valeurs rapportées à 100^e d'eau mère; nous avons aussi rapproché les mêmes valeurs en les rapportant à une quantité d'eau mère contenant 100^e d'eau. Nous ne reproduirons pas ici les Tableaux fournis par ce changement de forme des résultats; ils n'ont fait apercevoir aucune conséquence nouvelle.

Nous avons contrôlé les valeurs obtenues, comme il vient d'être dit, par de nombreuses expériences indirectes, susceptibles d'être suivies dans tous leurs détails : les résultats ont été expérimentalement conformes à ceux recueillis directement, qui composent les Tableaux précités.

Par exemple, nous avons modifié de diverses manières la composition initiale des solutions en leur ajoutant de l'acide camphorique, ce qui correspond à une diminution du camphorate neutre, ou bien nous avons ajouté ce dernier sel, ce qui correspond à une diminution de l'acide camphorique, ou bien encore nous avons fait varier la dose des composants du corps cristallisé, etc.; dans tous les cas, les résultats se sont trouvés en concordance avec ceux qui sont rapportés plus haut.

L'ensemble des données composant les Tableaux ci-dessus peut être traduit graphiquement par des tracés qui permettent de distinguer plus facilement les circonstances des phénomènes.

Une première courbe (*fig. 1*) a été établie en suivant les points fournis par les séries d'expériences effectuées entre 13° et 16° , avec des solutions contenant le camphorate disodique et l'acide camphorique *d*, dans des proportions très diverses. On a pris pour abscisses les poids de camphorate neutre, et pour ordonnées les poids d'acide camphorique *d*, contenus dans 100^{es} d'eau mère ayant déposé des cristaux d'acide camphorique, de tricamphorate monosodique, de camphorate monosodique ou de camphorate disodique. Les points extrêmes de la courbe correspondent ainsi, d'une part, aux conditions de solubilité de l'acide camphorique (0 de camphorate neutre) et, d'autre part, aux conditions de solubilité du camphorate neutre (0 d'acide camphorique).

L'établissement d'isothermes correspondant à des températures diverses aurait pu sans doute apporter des renseignements nouveaux. Nous nous sommes arrêtés après quelques expériences dans ce sens, les résultats atteints ne modifiant pas, du moins pour des températures peu distantes les unes des autres, les conclusions tirées des déterminations précédentes. Par exemple, on a tracé la courbe représentant les déterminations analogues, effectuées à des températures comprises entre 17° et 23° . On a inscrit cette courbe à côté de celle des valeurs obtenues à 13° - 16° . Le second tracé enveloppe, en quelque sorte, le premier, les liqueurs étant, à 17° - 23° , plus chargées d'acide camphorique et de camphorate. Les écarts entre les deux groupes de températures sont si peu importants cependant que les renseignements fournis par le second graphique ne diffèrent pas, en principe, de ceux développés ci-dessus; aussi ne l'a-t-on pas reproduit ici.

Au premier examen de ces graphiques, on est frappé de la netteté avec laquelle se groupent les compositions des eaux mères ayant déposé des cristaux de même nature : les solutions qui ont fourni des cristaux d'une espèce

sont nettement distinctes, par les proportions de leurs constituants, des eaux mères qui ont donné des cristaux d'une nature différente.

Une autre remarque se présente également à l'inspection de l'isotherme de 13°-16° (*fig. 1*). On y trouve la preuve que les sels acides déposés, tricamphorate monosodique et camphorate monosodique, sont bien des espèces chimiques et non des mélanges; ils ont cristallisé, en effet, avec des compositions constantes, au sein de liquides de compositions très diverses. Le tricamphorate monosodique, par exemple, s'il s'est séparé dans des eaux mères contenant, par 100^g, 2^g,87 d'acide camphorique et 9^g,6 de camphorate neutre, s'est formé aussi bien dans des eaux mères renfermant 2^g,65 d'acide camphorique avec 32^g,75 de camphorate neutre ou encore dans des solutions de compositions intermédiaires. D'une manière semblable, si le camphorate monosodique a cristallisé dans des eaux mères contenant, par 100^g, 2^g,29 d'acide camphorique avec 49^g,10 de camphorate neutre, il subsiste également au sein d'autres eaux mères renfermant 1^g,06 d'acide camphorique pour 47^g,04 de camphorate neutre, ou bien encore dans d'autres solutions formées avec des quantités intermédiaires de composants.

Ces constatations augmentent beaucoup la certitude des données recueillies sur les sels sodiques, acide ou suracide, de l'acide camphorique *d*.

On arrive à la même conclusion quand on envisage la continuité que présentent les phénomènes. La teneur des eaux mères en acide camphorique et camphorate neutre se modifiant progressivement et régulièrement, la nature des cristaux déposés change brusquement quand on atteint une certaine limite, à partir de laquelle une augmentation très faible en sel neutre modifie immédiatement la nature du sel déposé. Quand les eaux mères, qui ont abandonné de l'acide camphorique, atteignent une

proportion déterminée en camphorate neutre, le produit déposé change aussitôt de nature et les cristaux sont formés de tricamphorate monosodique. De même, alors que le tricamphorate monosodique s'est formé constamment dans une solution de plus en plus chargée en sel neutre, la composition des liquides atteint une nouvelle limite à partir de laquelle le tricamphorate monosodique disparaît pour faire place au camphorate monosodique; celui-ci se dépose, dès lors, jusqu'à ce que la solution soit chargée d'une proportion fixe de camphorate neutre, proportion à partir de laquelle ce dernier sel cristallise seul.

La partie de la courbe AB, qui correspond aux liquides dans lesquels il a cristallisé de l'acide camphorique, se raccorde au point B avec BC qui représente la composition des eaux mères ayant déposé le tricamphorate monosodique. A celle-ci fait suite la section CD de la courbe, correspondant aux solutions qui ont déposé du camphorate monosodique, laquelle est suivie elle-même, après rebroussement accentué, d'un très court tracé DE, indiquant la composition des liquides ayant fourni du camphorate disodique cristallisé. Les points de raccordement sont marqués nettement par le sommet de l'angle que font deux à deux, à leur contact, les quatre sections de la courbe.

Chacun des tracés partiels qui composent l'ensemble de la courbe est sensiblement rectiligne; cela est conforme aux indications générales d'Étard.

La section AB de la courbe (eaux mères ayant fourni de l'acide camphorique) est nettement ascendante. Cela montre que l'augmentation progressive de la teneur en camphorate neutre accroît fortement la solubilité de l'acide camphorique, cette solubilité allant jusqu'à être quadruplée; ce fait doit être attribué à la formation croissante de sels acides, qui sont retenus en solution dans la liqueur.

La section BC (eaux mères ayant déposé le tricamphorate monosodique) est, au contraire, horizontale : le sel s'est séparé de liquides qui contiennent un poids sensiblement constant d'acide camphorique pour des quantités régulièrement croissantes de camphorate neutre; il sort par cristallisation de la solution lorsque celle-ci contient une dose supérieure à un poids presque invariable d'acide camphorique libre.

La section CD (eaux mères ayant déposé le camphorate monosodique) s'abaisse progressivement, mais faiblement, sans doute par des raisons analogues à celles pour lesquelles la section AB se relève.

Quant à la section DE (eaux mères du camphorate disodique), elle tend brusquement vers la verticale : la présence de faibles quantités d'acide camphorique ne change donc pas la solubilité du sel neutre.

Un point important à constater est que, dans les circonstances représentées par une même section de la courbe, on n'a jamais recueilli qu'une seule sorte de cristaux. Au voisinage immédiat des points de croisement seulement, on a observé que la cristallisation simultanée de deux espèces de cristaux peut s'effectuer. Par exemple, dans une liqueur ayant déposé, à 13° - 14° , à la fois de l'acide camphorique et du tricamphorate monosodique, on a trouvé 7^s,8 de camphorate neutre et 2^s,97 d'acide camphorique pour 100^s de solution. Cette teneur du liquide est très voisine de celle qui correspond au point B, où se rencontrent les deux parties du tracé.

Ces mélanges de cristaux peuvent provenir, en effet, de solutions contenant à l'origine des doses un peu variées de composants, mais laissant toutes, après dépôt de mélanges cristallins, variés eux-mêmes, des eaux mères de composition identique. Les changements dans les proportions du mélange cristallisé dépendent de la composition de la solution initiale.

Des faits constatés ultérieurement dans l'étude des oxalates indiquent que cette cristallisation simultanée de deux espèces chimiques au point de contact des deux courbes constitue la règle générale; les propriétés des substances cristallisées rendent son observation plus facile dans certains cas.

Ce qui précède fixe les limites de composition des eaux mères, entre lesquelles les différentes espèces chimiques cristallisées forment avec ces eaux mères des systèmes en équilibre entre 13° et 16° :

Corps cristallisé.	Limite.	Acide camphor.	Camphor. disodique sec.	Eau.	Rapport de l'acide au sel.
Ac. camphor.	inférieure	^g 0,617	^g 0,0	99,383	
	supérieure				
Tricamphor.	inférieure	2,9	9,0	88,1	1 : 3,1
monosod...	supérieure				
Camphorate	inférieure	2,6	39,1	58,3	1 : 15
monosod...	supérieure				
Camphorate	inférieure	1,00	49,6	49,4	1 : 49,6
disodique..	supérieure	0,0	49,8	50,2	

C'est-à-dire que l'acide camphorique se sépare libre de solutions qui contiennent jusqu'à trois fois plus de camphorate neutre que d'acide camphorique, autrement dit, de solutions contenant beaucoup plus de sodium qu'il n'en faudrait pour transformer la totalité de l'acide camphorique en camphorate monosodique.

De même, le tricamphorate monosodique se dépose de solutions chargées des deux corps, acide et sel neutre, dans des proportions qui vont depuis 1 : 3 jusqu'à 1 : 15, autrement dit dans des proportions telles que le liquide contient plus de sodium qu'il n'en faudrait pour changer en camphorate monosodique la totalité de l'acide camphorique.

Semblablement le camphorate monosodique se forme et subsiste cristallisé dans des eaux mères contenant de

15 à 50 parties de camphorate neutre pour 1 partie d'acide libre, c'est-à-dire de 1 : 15 jusqu'à 1 : 50.

Quant au sel neutre, il cristallise encore dans des solutions contenant 1 partie d'acide camphorique libre pour 50 parties de camphorate disodique.

La connaissance des limites précédentes permet de fixer la composition à donner aux solutions destinées à produire les sels acides, tricamphorate monosodique ou camphorate monosodique.

Il suffit d'ailleurs d'ajouter à une eau mère déterminée (ou à une solution à laquelle on a donné la même composition) les composants du sel que cette eau mère a déposé, de dissoudre et de laisser cristalliser, pour que le sel voulu, acide ou suracide, se dépose en cristaux.

Un fait ressort encore de l'exposé précédent; comme le tricamphorate monosodique, dont les idées admises font prévoir l'instabilité, le camphorate monosodique présente une stabilité très faible : il est décomposé par l'eau en camphorate disodique et acide camphorique. L'instabilité dans l'eau des camphorates, acide et suracide de sodium, est telle que tous les arrangements acides que l'on constitue avec l'acide camphorique et la soude se résolvent finalement, par cristallisation, en acide camphorique libre et sel neutre. Nous verrons que c'est là une réaction d'ordre général pour les camphorates acides.

B. — Camphorates *d* de potassium.

Gerhardt a fait remarquer (L), avec divers auteurs, que les propriétés assignées au camphorate *d* neutre de potassium, par les premiers chimistes qui se sont occupés de ce sel, sont discordantes et même contradictoires. Liebig a attribué les différences constatées aux impuretés des acides camphoriques employés; il est certain, d'autre

part, que pendant longtemps le sel neutre a été seul envisagé comme se produisant dans des circonstances où des sels acides ont dû se former. Kemper (F) dit n'avoir recueilli que le sel neutre.

Nous avons obtenu quatre camphorates *d* de potassium : le *camphorate dipotassique* ou sel neutre, le *camphorate monopotassique* ou sel acide ordinaire, le *dicamphorate monopotassique* et le *tétracamphorate monopotassique*. La série des camphorates de potassium est donc assez différente de celle du sodium; elle contient d'ailleurs un terme de plus.

I. CAMPHORATE *d* DIPOTASSIQUE, $C^{10}H^{14}O^4K^2$. — Ce sel a été décrit par Bouillon-Lagrange (A) et par Brandes (B), puis par Malaguti (D), par Buckholz (C) et enfin par Kemper (F). Toutes les analyses laissent à désirer à cause de l'extrême solubilité du sel que l'on sépare difficilement de l'eau mère. Les anciennes analyses ont toujours été pratiquées sur un sel desséché; il n'a pas été dit si le sel cristallisé renferme ou non de l'eau de cristallisation.

Le camphorate neutre de potassium se prépare en neutralisant exactement une solution d'acide camphorique *d* par la potasse, et évaporant au bain-marie jusqu'à pellicule épaisse; le sel étant un peu plus soluble à froid qu'à chaud, si la concentration a été poussée seulement jusqu'à pellicule mince, celle-ci se dissout par refroidissement et il ne se dépose pas de cristaux. Le sel cristallise lentement à froid dans une liqueur sirupeuse.

Les mêmes cristaux peuvent se déposer aussi dans une liqueur notablement acide, et contenant jusqu'à 4,5 parties d'acide libre pour 100 parties de sel neutre. On reviendra plus loin sur ce point.

Les cristaux peuvent être séparés de l'eau mère épaisse qui les a fournis en employant la centrifugeuse, avec le

dispositif dont il a été parlé à propos du sel neutre de sodium (p. 10).

Le camphorate neutre de potassium cristallise, avec $5\text{H}_2\text{O}$, en fines aiguilles incolores, qu'on peut sécher entre des feuilles de papier buvard; il est hygroscopique.

ANALYSES. — 1^o *Dosages de l'eau de cristallisation.* — Les analyses, pratiquées à la manière ordinaire, laissent subsister des incertitudes dues surtout à certaines particularités de la dessiccation.

Lorsqu'on cherche à dessécher le sel dans une étuve ordinaire, chauffée à 105° - 110° , alimentée d'air extérieur humide et chargé d'acide carbonique, on n'atteint pas la constance du poids : des pertes importantes se succèdent; elles sont encore notables après 300 heures. Ce n'est pas une simple dessiccation qui s'opère; l'humidité et le gaz carbonique de l'air interviennent. On observe l'apparition d'un sublimé blanc, sur les bords du vase : l'acide carbonique déplace l'acide camphorique, qui s'échappe sous forme d'anhydride. On est arrivé à un meilleur résultat en desséchant le corps dans une étuve à 100° , traversée par un courant d'air sec, privé de gaz carbonique, amené à une très faible pression et préalablement chauffé à 100° . Dans ces conditions, le sel cristallisé a donné, à 100° , dans l'air raréfié et sec, une perte constante de 23,9 d'eau pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^1\text{K}^2 + 5\text{H}_2\text{O}$: 24,5 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du potassium.* — Deux échantillons de sel sec ont donné, sous forme de SO^1K^2 , 28,41 et 28,50 de K pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^1\text{K}^2$: 28,26 de K pour 100.

Acidité. — L'acidité est nulle : la solution du sel est alcalinisée par une goutte de solution de soude décinormale.

Solubilité. — Le sel est très soluble dans l'eau. L'eau mère sirupeuse, qui a fourni les cristaux à une température sensiblement fixe de 13° - 14° , a été analysée, après

séparation des cristaux à la centrifugeuse, en opérant comme il est dit pour le sel neutre de sodium. Deux échantillons d'eau mère ont laissé, après dessiccation à 105° , $66^{\text{g}},654$ et $65^{\text{g}},826$ de camphorate neutre de potassium pour 100 de solution, c'est-à-dire 199,9 et 192,6 de camphorate pour 100 d'eau.

II. CAMPHORATE *d* MONOPOTASSIQUE, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^1\text{K}$. — C'est le sel auquel s'applique la désignation de *sel acide*. Il n'a pas été décrit jusqu'ici.

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution contenant l'acide et la base dans les proportions qui lui correspondent, par exemple, une solution de $\frac{1}{10}$ de molécule d'acide camphorique *d* bibasique et $\frac{1}{10}$ de molécule de potasse dans 150^{cm^3} d'eau, il cristallise de l'acide camphorique libre, pendant la disparition de la plus grande partie de l'eau. La liqueur, en s'évaporant davantage, dépose successivement des cristaux de tétracamphorate monopotassique, de dicamphorate monopotassique et enfin de sel acide. L'eau mère retient finalement du sel neutre, souillé seulement de petites quantités d'acide libre.

Ces faits sont semblables à ceux qui ont été indiqués pour le camphorate acide de sodium. Ils expliquent pourquoi les tentatives faites antérieurement pour la préparation du sel acide sont restées sans résultat.

Nous indiquerons plus loin les conditions dans lesquelles des équilibres s'établissent, au sein de l'eau, entre l'acide camphorique et la potasse. Nos déterminations permettent de fixer les circonstances dans lesquelles le camphorate monopotassique peut être préparé.

Une solution aqueuse contenant, dans 100^{g} , de $50^{\text{g}},2$ à $64^{\text{g}},8$ de camphorate neutre de potassium et de 3^{g} à 6^{g} d'acide camphorique libre, dépose lentement, par refroidissement, le camphorate acide de potassium.

D'autre part, une solution aqueuse contenant, pour 100^g, 50^g,2 de camphorate neutre de potassium et 3^g d'acide camphorique libre, fournit le même sel par évaporation spontanée à froid.

Des indications précédentes il résulte que le camphorate d'acide de potassium cristallise dans une solution presque saturée de camphorate neutre et chargée d'une faible proportion d'acide camphorique.

Il y a lieu de faire une distinction entre les cristaux ainsi obtenus : bien qu'ils ne diffèrent pas sensiblement les uns des autres par leur aspect, ils sont différents par leur hydratation : les uns sont cristallisés avec 1^{mol} d'eau alors que les autres sont anhydres. Ainsi que cela apparaît à l'inspection du Tableau IV (p. 21), les cristaux hydratés se sont séparés des eaux mères les moins chargées de sel neutre, les cristaux anhydres s'étant séparés, au contraire, des liquides les plus chargés de camphorate dipotassique ; les premiers ont cristallisé dans des liquides retenant, dans 100^g, jusqu'à 66^g,6 de camphorate neutre, alors que les seconds se sont séparés de solutions plus riches encore en sel dipotassique.

L'analyse seule a permis de distinguer les deux sortes de cristaux.

Sous ses deux états, le camphorate acide de potassium se dépose dans un liquide sirupeux, en formant des aiguilles aplaties, s'agglomérant quand on les isole par essorage. On les sépare de l'eau mère épaisse par l'action de la centrifugeuse, en opérant comme il a été dit pour le sel neutre de sodium. On les assèche sur des plaques de porcelaine dégourdie, puis on les sèche par compression entre des feuilles de papier buvard.

Repris par l'eau, le sel est décomposé : il se forme, suivant la quantité d'eau ajoutée, des sels suracides ou de l'acide camphorique, l'eau mère restant chargée de sel neutre. Le camphorate acide de potassium ne peut donc

être purifié par recristallisation; il demeure toujours souillé d'une faible proportion de camphorate neutre.

ANALYSES. — Les sels analysés ont les origines suivantes : sel *a*, déposé après concentration d'une eau mère de dicamphorate monopotassique; sel *b*, cristallisé dans une solution dont 100^s contiennent 4^s,48 d'acide camphorique et 51^s,13 de camphorate neutre; sel *c*, cristallisé par évaporation spontanée de l'eau mère de *b*; sel *d*, obtenu par évaporation d'une eau mère de dicamphorate monopotassique; sel *e*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 4^s,5 d'acide camphorique et 59^s,3 de camphorate neutre; sel *f*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 4^s,5 d'acide camphorique et 64^s,8 de camphorate neutre; sel *g*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 3^s d'acide camphorique et 64^s,8 de camphorate neutre; sel *h*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 3^s d'acide camphorique et 69^s de camphorate neutre; sel *i*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 5^s d'acide camphorique et 62^s,1 de camphorate neutre; sel *j*, cristallisé par refroidissement d'une solution dont 100^s contiennent 5^s d'acide camphorique et 72^s,9 de camphorate neutre.

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Les dessiccations ont été opérées à 70^o.

a. Sel anhydre. — Quatre échantillons de sel cristallisé (*d, f, g, h*) ont perdu 0,9; 1,1; 0,1 et 2,2 d'eau pour 100. Le sel est anhydre. Il est à remarquer que les sels dont il s'agit avaient cristallisé dans des liqueurs chargées de camphorate dipotassique.

b. Sel à 1^{mol} d'eau. — Cinq échantillons de sel cristallisé (*b, c, e, i, j*) ont perdu 10,7; 10,06; 10,5; 7,2 et 7,2 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K + H^2O$: 7,02 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du potassium.* — Trois échantillons de sel sec (*a*, *b*, *d*) ont donné, sous forme de SO^4K^2 , 16,43; 16,10 et 16,01 de K pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{K}$: 16,3 de K pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Huit échantillons de sel sec (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*) ont neutralisé des quantités d'hydroxyde alcalin qui correspondent à 40,79; 42,3; 41,3; 40,5; 41,2; 41,2; 41,5 et 41,9 d'acide camphorique libre pour 100 de sel sec. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{K}$: 42,01 d'acide camphorique non saturé pour 100.

III. DICAMPHORATE MONOPOTASSIQUE, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{K}$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$. — Ce composé figure parmi les sels suracides qui se forment lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution contenant l'acide camphorique et la potasse dans la proportion du camphorate monopotasique; son dépôt suit celui de l'acide camphorique et du tétracamphorate monopotasique.

On peut le préparer en laissant refroidir une solution contenant, dans 100^g, de 31^g,7 à 50^g,2 de camphorate neutre avec une quantité d'acide camphorique *d*, variant de 3^g,5 à 6^g.

On l'obtient également en soumettant à l'évaporation spontanée, à froid, une solution contenant, pour 100^g, 31^g,7 de camphorate neutre de potassium et 3^g d'acide camphorique *d*. Ces chiffres résultent des conditions d'équilibre entre l'eau, l'acide camphorique et la potasse, conditions que nous avons déterminées et sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Le sel se sépare en petites aiguilles prismatiques, assez nettes; on l'essore et on le sèche entre des papiers.

ANALYSES. — Les sels analysés avaient les origines suivantes : sel *a*, recueilli après des évaporations successives; sel *b*, cristallisé dans une solution contenant 27^g,6 de camphorate neutre pour 20^g d'acide campho-

rique; sel *c*, cristallisé dans une solution contenant 36^s,48 de camphorate neutre pour 5^g d'acide camphorique; sel *d*, cristallisé dans une solution contenant 44^s,16 de camphorate neutre pour 5^g d'acide camphorique.

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Quatre échantillons de sel cristallisé (*a*, *b*, *c*, *d*), desséchés à 70°, ont perdu 0,75; 0,43; 0,94 et 0,53 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K$, $C^{10}H^{16}O^1 + H^2O$: 3,95 d'eau pour 100. Le sel est donc anhydre.

2^o *Dosage du potassium.* — Quatre échantillons de sel (*a*, *b*, *c*, *d*) sec ont donné, sous forme de SO^1K^2 , 9,13; 8,95; 8,96 et 8,99 de K pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K$, $C^{10}H^{16}O^1$: 8,90 de K pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Quatre échantillons de sel (*a*, *b*, *c*, *d*) sec ont neutralisé des quantités de KOH correspondant à 68,98; 68,95; 67,7 et 68,01 d'acide camphorique libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K$, $C^{10}H^{16}O^1$: 68,49 d'acide camphorique non saturé pour 100.

IV. TÉTRACAMPHORATE MONOPOTASSIQUE, $C^{10}H^{15}O^1K$, $3C^{10}H^{16}O^1$. — Ce sel, le plus acide parmi ceux que nous avons obtenus avec le potassium, prend naissance quand on laisse refroidir une solution bouillante contenant, dans 100^s, de 9^s à 30^s de camphorate neutre de potassium avec 3^s,5 à 6^s d'acide camphorique.

Lorsqu'on laisse évaporer, à la température ordinaire, une solution étendue contenant le camphorate neutre et l'acide camphorique dans les proportions du sel acide, le tétracamphorate monopotassique se dépose aussitôt après l'acide camphorique, et avant le dicamphorate monopotassique. Les circonstances dans lesquelles son dépôt s'effectue ainsi seront précisées plus loin par l'étude des conditions d'équilibre s'établissant entre l'eau, l'acide camphorique et le camphorate neutre de potassium.

Le tétracamphorate monopotassique se présente sous la forme de petits cristaux brillants et transparents, insuffisamment développés pour permettre des mesures cristallographiques. Il est décomposé par l'eau.

ANALYSES. — On a analysé les sels suivants : sel *a*, provenant de l'évaporation lente d'une solution contenant 2^g,38 d'acide camphorique pour 6^g,08 de camphorate neutre; sel *b*, provenant de l'évaporation lente d'une solution contenant 2^g,84 d'acide camphorique pour 11^g,75 de camphorate neutre; sel *c*, provenant de la cristallisation par refroidissement d'une solution contenant 5^g d'acide camphorique pour 20^g,7 de camphorate neutre; sel *d*, provenant de la cristallisation par refroidissement d'une solution contenant 5^g d'acide camphorique pour 26^g,9 de camphorate neutre.

Les dessiccations ont été opérées à 70°.

1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Quatre échantillons de sel (*a*, *b*, *c*, *d*) cristallisé ont perdu, à 70° : 0,24; 0,09; 0,46 et 0,51 d'eau pour 100. Théorie $C^{10}H^{15}O^1K$, $3C^{10}H^{16}O^1 + H^2O$: 2,21 d'eau pour 100. Le sel est donc anhydre.

2° *Dosage du potassium.* — Quatre échantillons de sel (*a*, *b*, *c*, *a*) sec ont fourni, sous forme de SO^4K^2 , 4,60; 4,68; 4,77 et 4,61 de K pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K$, $3C^{10}H^{16}O^1$: 3,65 de K pour 100.

3° *Dosage de l'acidité.* — Quatre échantillons de sel (*a*, *b*, *c*, *d*) sec ont été neutralisés par une quantité de KOH correspondant à 83,4; 82,4; 83,1 et 84,2 d'acide camphorique libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1K$, $3C^{10}H^{16}O^1$: 83,5 d'acide camphorique non saturé pour 100.

V. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES DE POTASSIUM. — En appliquant des méthodes semblables à celles qui ont été employées pour les camphorates de sodium, on a cherché à connaître les conditions de for-

mation des divers camphorates de potassium. Le second problème est plus compliqué que le premier, le potassium formant un sel suracide de plus que le sodium.

Les expériences ont été conduites comme pour les sels de sodium; leurs résultats numériques sont résumés dans les Tableaux suivants :

TABLEAU I.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DE L'ACIDE CAMPHORIQUE *d* ENTRE 13°, 5 ET 16°.

Poids et équivalents dans 100° d'eau mère.

Nos.	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate dipotassique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équiv.	Poids.	Équiv.	
Ac. C IV...	13,5 ⁰	Ac. camphor.	0,617	0,00617	0,00	0,00	99,383
Ac. C III .	»	»	0,622	0,00622	0,00	0,00	99,378
Ac. C II...	»	»	0,626	0,00626	0,00	0,00	99,374
Ac. C I....	»	»	0,629	0,00629	0,00	0,00	99,371
CK 1.....	15-16	»	2,00	0,020	4,55	0,033	93,45
CK 2.....	»	»	2,30	0,023	6,07	0,044	91,63
CK 3.....	»	»	2,50	0,025	6,76	0,049	90,74
CK 4.....	»	»	2,80	0,028	8,14	0,059	89,06
CK 5.....	»	»	2,90	0,029	9,66	0,070	87,44
CK 6.....	»	»	3,10	0,031	11,59	0,084	85,31

TABLEAU II.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU TÉTRACAMPHORATE MONOPOTASSIQUE ENTRE 15° ET 16°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate dipotassique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équiv.	Poids.	Équiv.	
CK 7...	15 ⁰ -16 ⁰	Tétracamphor. monopotassique.	2,90	0,029	11,73	0,085	85,37
CK 8...	»	»	2,90	0,029	12,97	0,094	84,13
CK 9...	»	»	3,10	0,031	21,66	0,157	75,24
CK 10...	»	»	3,10	0,031	22,63	0,164	74,27
CK 11...	»	»	3,20	0,032	22,77	0,165	74,13
CK 12...	»	»	3,20	0,032	27,32	0,198	69,48
CK 13...	»	»	3,30	0,033	28,56	0,207	68,14

TABLEAU III.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU DICAMPHORATE MONOPOTASSIQUE ENTRE 15° ET 16°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate dipotassique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équiv.	Poids.	Équiv.	
CK 14...	15 ⁰ -16 ⁰	Dicamphorate monopotassique.	3,20	0,032	29,39	0,213	67,41
CK 15...	»	»	2,90	0,029	32,84	0,238	64,26
CK 16...	»	»	2,85	0,0285	34,77	0,252	62,38
CK 17...	»	»	3,00	0,030	35,60	0,258	61,40
CK 18...	»	»	2,80	0,028	42,36	0,307	54,54
CK 19...	»	»	2,80	0,028	47,88	0,347	49,32
CK 20...	»	»	3,20	0,032	48,43	0,351	48,37
CK 21...	»	»	3,20	0,032	52,71	0,382	44,09

TABLEAU IV.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE MONOPOTASSIQUE ENTRE 15° ET 16°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os} .	T. ^o ^o	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camph. neutre dipotassique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équiv.	Poids.	Équiv.	
CK 22...	15-16 ^o	Camph. monopotas. à 1 ^{mol} d'eau.	3,20	0,0327	58,09	0,421	38,71
CK 23...	»	»	3,20	0,032	58,37	0,423	38,43
CK 24...	»	»	2,60	0,026	59,34	0,430	38,06
CK 25...	»	»	1,50	0,015	62,37	0,452	36,27
CK 26...	13-14	»	0,90	0,009	66,65	0,483	32,45
CK 27...	15-16	Camphor. monopotas.	1,10	0,011	66,79	0,484	32,11
CK 28...	»	»	1,00	0,010	69,00	0,500	30,00
CK 29...	»	»	0,90	0,09	69,69	0,505	29,41

TABLEAU V.

SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE DIPOTASSIQUE ENTRE 13° ET 14°
ET ENTRE 16° ET 17°.*Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.*

N ^{os} .	T. ^o ^o	Nature des cristaux.	Acide camphorique libre.		Camphorate dipotassique sec.		Eau. Poids.
			Poids.	Équiv.	Poids.	Équiv.	
CK I...	13-14	Camph. dipotas.	0,000	0,000	66,654	0,483	33,346
CK II..	16-17	»	0,000	0,000	65,826	0,477	34,174

Adoptant la même marche que pour les camphorates sodiques, nous présenterons ici les résultats consignés dans les Tableaux précédents sous une autre forme donnée par le graphique suivant (*fig. 2*).

Ce tracé a été dressé en prenant pour abscisses les poids de camphorate neutre contenus dans 100^s d'eau mère, et

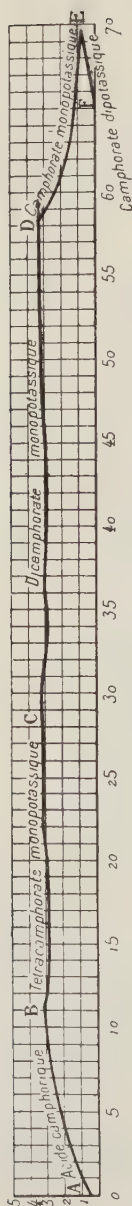


Fig. 2. — Conditions de formation des camphorates de potassium.

pour ordonnées les poids d'acide camphorique semblablement calculés. Chaque point indique donc la composition d'une solution dans laquelle, un camphorate potassique ou l'acide camphorique s'étant séparés à l'état de cristaux, l'ensemble est en équilibre stable.

Cette courbe présente de grandes analogies avec celle qui a été tracée pour les camphorates de sodium. Elle est cependant un peu plus compliquée par le fait de l'existence d'un sel suracide de plus. Les eaux mères, rangées suivant leur teneur en camphorate neutre, se trouvent groupées, d'après leur richesse en acide camphorique libre dans cinq sections qui correspondent chacune à des solutions ayant déposé la même sorte de cristaux.

A l'augmentation régulière de la quantité de sel neutre existant dans les solutions, correspond une modification très régulière aussi des phénomènes observés. Aux points intermédiaires, la nature des cristaux déposés change brusquement lorsqu'une modification faible est apportée à la composition de l'eau mère.

En raison des solubilités respectives des camphorates neutres de potassium et de sodium, la courbe des camphorates potassiques est plus allongée que celle des camphorates sodiques. Les eaux mères s'enrichissant en camphorate dipotassique, l'acide camphorique, le tétracamphorate monopotassique, le di-

camphorate monopotassique, le camphorate monopotassique et le camphorate dipotassique se sont déposés successivement, chaque section de la courbe se limitant comme dans les cas des sels sodiques.

La section AB (eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique) est nettement ascendante : la présence en quantité croissante du camphorate neutre dans la liqueur augmente donc la solubilité de l'acide camphorique, sans doute par formation croissante de sels acides dissous.

La section BC (eaux mères ayant déposé du tétracamphorate monopotassique) et la section CD (eaux mères ayant déposé du dicamphorate monopotassique) se prolongent en une ligne sensiblement horizontale. Ces deux sections correspondent, en effet, à des solutions contenant des quantités à peu près constantes d'acide camphorique libre, quantités qui s'écartent peu de 3^g. Pour des doses croissantes de camphorate neutre, le tétracamphorate, dans la section BC, et le dicamphorate dans la section CD, se séparent de la solution, par cristallisation, lorsque le liquide se trouve chargé d'acide camphorique en excès par rapport à une dose déterminée à peu près constante. On remarquera cependant que le tracé de la seconde de ces sections se relève très légèrement sur l'horizontale dans le sens des eaux mères les plus chargées de sel neutre.

La section DE (eaux mères ayant fourni du camphorate monopotassique) va en s'abaissant assez rapidement jusqu'à une teneur en acide camphorique de 0^g,9 et en camphorate dipotassique de 69^g,8 pour 100^g d'eau mère.

A partir de ce point, la section EF (eaux mères ayant fourni du camphorate dipotassique) rebrousse fortement, suivant une ligne droite, qui s'abaisse pour atteindre 65,8, solubilité du camphorate neutre dans l'eau.

Avec les eaux mères qui correspondent aux points de jonction des différentes sections, on a, comme pour les

sels de sodium, observé parfois le dépôt simultané de deux sortes de cristaux.

Les données de la courbe permettent de fixer les limites de composition des eaux mères entre lesquelles ces espèces chimiques cristallisées forment avec les liqueurs qui les ont déposées des systèmes en équilibre aux températures des expériences :

Corps cristallisé.	Limites.	Acide camphorique.	Camphorate dipotassique sec.	Eau.	Rapport de l'acide au sel.
Acide camphorique..	{ inf..	0,617	0,992	99,383	1 : 1,6
	{ sup. }	3,1	11,3	85,6	1 : 3,5
Tétracamphorate	{ inf.. }				
monopotassique..	{ sup. }	3,3	28,7	68,0	1 : 8,7
Dicamphorate mono-	{ inf.. }				
potassique.....	{ sup. }	3,3	58,3	38,4	1 : 17,7
Camphorate monopo-	{ inf.. }				
tassique.....	{ sup. }	0,9	69,7	29,4	1 : 77,4
Camphorate dipotas-	{ inf.. }				
sique.....	{ sup. }	0,0	65,8	34,2	

Autrement dit, l'acide camphorique se sépare libre dans les solutions contenant jusqu'à 3,5 fois plus de camphorate neutre que d'acide libre; le tétracamphorate monopotassique cristallise depuis cette limite inférieure jusque dans des liquides renfermant 8,7 de camphorate neutre pour 1 d'acide camphorique; à partir de ce point le dicamphorate monopotassique se dépose jusque dans des eaux mères contenant 17,7 de camphorate neutre pour 1 d'acide libre; le camphorate monopotassique cristallise ensuite jusque dans des solutions chargées de 77,4 de camphorate neutre pour 1 d'acide libre, limite à partir de laquelle le camphorate dipotassique cristallise seul.

Les indications précédentes permettent de fixer la composition à donner aux solutions pour qu'elles déposent des cristaux de l'un des camphorates potassiques.

Il suffit d'ailleurs d'ajouter à une eau mère déterminée, ou à une solution à laquelle on a donné la même composition, les composants du sel que cette eau mère a déposé, de dissoudre et de laisser cristalliser, pour que le sel voulu, acide ou suracide, se dépose en cristaux.

Une conclusion à laquelle on est conduit par l'ensemble des faits observés est que les camphorates potassiques, acides et suracides, y compris le camphorate monopotassique, sont fort peu stables à l'égard de l'eau. Leur instabilité est telle que toutes les combinaisons, acides et suracides, que l'on peut constituer avec l'acide camphorique et la potasse, se détruisent par des cristallisations dans l'eau, avec formation finale d'acide camphorique libre et de camphorate dipotassique.

A ce point de vue, les choses se passent avec les camphorates potassiques comme avec les camphorates sodiques.

C. — Camphorates *d* de lithium.

Le sel neutre de lithium a seul été étudié par Kemper et par Hardtmann.

Nous avons obtenu le *camphorate dilithinique* ou *camphorate neutre*, le *camphorate monolithinique* ou *camphorate acide*, le *dicamphorate monolithinique* et le *tétracamphorate monolithinique*.

La série de ces composés est parallèle, en quelque sorte, à celle que nous avons fait connaître pour les camphorates *d* de potassium.

I. CAMPHORATE *d* DILITHINIQUE, $C^{10}H^{11}O^4Li^2$. — Le camphorate *d* neutre de lithium a été obtenu par Kemper (F) qui parle seulement du sel sec, ainsi que par Hardtmann (G) lequel, sans plus de détails, dit qu'il cristallise avec 5^{mol} d'eau.

On l'obtient en neutralisant l'acide camphorique en solution aqueuse bouillante, par le carbonate de lithium. On concentre la liqueur au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse. Il arrive qu'après quelques jours, le sel n'a pas cristallisé; il se dépose rapidement quand on ensemence la solution avec des cristaux de camphorate neutre de lithium antérieurement obtenus.

Le sel cristallise également quand on amorce la cristallisation avec un cristal de camphorate neutre de potassium. Nous reviendrons sur ce dernier fait.

Le camphorate neutre se sépare en aiguilles fines, nettement formées, qui restent brillantes après essorage.

La solution du sel est neutre aux réactifs colorés.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Un échantillon de sel cristallisé a perdu, à 100°, 33,3 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{11}O^4Li^2 + 6H^2O$: 33,71 d'eau pour 100. La cristallisation avec 6^{mol} d'eau est d'ailleurs confirmée par ce fait que le sel de potassium, qui est à 6^{mol} d'eau, provoque la cristallisation du sel de lithium qui serait isomorphe. On a vu plus haut que Hardtmann (G) lui a attribué 5^{mol} d'eau.

2^o *Dosage du lithium.* — Un échantillon de sel sec a donné, sous forme de SO^4Li^2 , 6,54 de Li pour 100. Théorie, $C^{10}H^{11}O^4Li^2$: 6,60 de Li pour 100.

Solubilité. — Une cristallisation ayant été opérée à 14°-15° et laissée en flacon fermé pendant 15 jours à la même température, l'eau mère a été séparée des cristaux par centrifugation, dans un appareil clos, semblable à celui employé pour le sel neutre de sodium. Un échantillon d'eau mère, évaporé à sec à 100°, a donné 40,81 de sel sec pour 100 de solution, ce qui correspond à 68,90 de sel sec pour 100 d'eau.

II. CAMPHORATE *d* MONOLITHINIQUE, $C^{10}H^{15}O^4Li$. — Kemper (F), dans son étude des camphorates acides,

n'a pas obtenu le camphorate *d* acide de lithium; il a observé la formation d'agglomérations sphériques cristallines, qu'il a envisagées comme un mélange d'acide camphorique et de sel neutre. On verra plus loin, en effet, que l'eau dédouble le sel acide en acide camphorique et sel neutre.

Lorsqu'on prépare une solution contenant l'acide camphorique et le lithium dans les proportions du sel acide et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, il se sépare d'abord des cristaux d'acide camphorique très nets et très réfringents. A une concentration plus avancée, il cristallise d'abord du tétracamphorate *d* monolithinique, puis du dicamphorate *d* monolithinique, la liqueur se chargeant fortement de camphorate dilithinique.

Les choses se passent donc comme pour les solutions de camphorate acide des autres métaux alcalins. Il résulte d'ailleurs des essais dont il sera fait mention plus loin que les conditions de formation du camphorate acide de lithium sont voisines de celles où le camphorate acide de potassium prend naissance.

On l'a préparé d'une solution contenant, pour 100^g, 5^g d'acide camphorique *d* et 44^g,5 de camphorate neutre de lithium. De petits cristaux brillants se séparent d'une eau mère sirupeuse; on les recueille par essorage à la trompe; on les sèche sur plaque de porcelaine poreuse, puis entre des doubles de papier buvard. Ils constituent de petites aiguilles incolores.

Ce sel ne peut être purifié par cristallisation, l'eau le décomposant.

ANALYSES. — *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Un échantillon de sel cristallisé, desséché à 65°, a perdu 2,4 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1Li + H^2O$: 8,7 d'eau pour 100. Le sel est donc anhydre. Il ne saurait dès lors être un mélange de sel neutre et d'acide campho-

rique puisque le camphorate neutre de lithium contient 6^{mol} d'eau.

2^o *Dosage du lithium.* — Un échantillon de sel sec a donné, sous forme de $\text{SO}^4 \text{Li}^2$, 3,25 de Li pour 100. Théorie $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^1 \text{Li}$: 3,39 de Li pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Un échantillon de sel sec a été neutralisé par une quantité de Na OH correspondant à 49,5 d'acide camphorique libre pour 100. Théorie, $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^1 \text{Li}$: 48,54 d'acide camphorique non saturé pour 100.

III. DICAMPHORATE *d* MONOLITHINIQUE, $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^1 \text{Li}$, $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^4$. — On a dit plus haut que ce sel prend naissance quand on évapore lentement une solution contenant l'acide et la base dans les proportions du sel acide : il se dépose après l'acide camphorique et après le tétracamphorate monolithinique.

On l'obtient plus sûrement par refroidissement d'une solution contenant, pour 100^g, 5^g d'acide camphorique *d* et 30^g de camphorate *d* neutre de lithium.

Il se sépare en aiguilles aplaties, suffisamment solides pour former des groupements consistants assez volumineux.

Il est décomposable par l'eau.

ANALYSES. — Les analyses suivantes ont porté sur des sels d'origines différentes :

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Trois échantillons de sel cristallisé, desséchés à 65° et à 70°, ont perdu 1,8 ; 0,6 et 0,7 d'eau pour 100. Théorie, $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^1 \text{Li}$, $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^1 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$: 2,1 d'eau pour 100. Les sels analysés ayant été seulement comprimés entre des doubles de papier, le dicamphorate monolithinique doit être considéré comme anhydre.

2^o *Dosage du lithium.* — Un échantillon de sel sec a donné, sous forme de $\text{SO}^4 \text{Li}^2$, 2,1 de lithium pour 100.

Théorie $C^{10}H^{15}O^4Li$, $C^{10}H^{16}O^4$: 1,72 de lithium pour 100. Ce résultat laisse un peu à désirer, à cause de la faiblesse du poids atomique du lithium, et plus encore à cause du sel neutre qui souillait la surface de l'échantillon; la composition du sel est bien établie d'ailleurs par les dosages de l'acide camphorique non saturé qu'il contient.

3° *Dosage de l'acidité.* — Quatre échantillons de sel sec sont neutralisés par des quantités d'hydroxyde alcalin qui correspondent à 74,1; 73,8; 72,0 et 72,8 d'acide libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Li$, $C^{10}H^{16}O^4$: 73,8 d'acide libre pour 100.

IV. TÉTRACAMPHORATE MONOLITHINIQUE, $C^{10}H^{15}O^4Li$, $3C^{10}H^{16}O^4$. — Ce sel suracide n'avait pas encore été préparé.

Il se dépose, après l'acide camphorique, d'une solution contenant l'acide camphorique et le lithium dans les proportions du sel acide, lorsque cette solution se concentre par évaporation.

On l'obtient facilement par refroidissement à la température ordinaire d'une solution bouillante contenant, pour 100g, 5g d'acide camphorique et 16g de camphorate neutre de lithium.

Le tétracamphorate monolithinique forme des aiguilles fines, brillantes, incolores.

Il est décomposé par l'eau.

ANALYSES. — Les sels analysés proviennent de préparations différentes.

1° *Dosage de l'eau de cristallation.* — Trois échantillons de sel cristallisé, desséchés à 65° et à 70°, ont perdu 0,5; 0,1 et 0,7 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^4Li$, $3C^{10}H^{16}O^4 + H^2O$: 2,1 d'eau pour 100. Les cristaux sont donc anhydres.

2° *Dosage du lithium.* — Deux échantillons de sel sec ont donné, sous forme de SO^4Li^2 , 0,88 et 0,94 de Li

pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1Li$, $3C^{10}H^{16}O^1$: 0,868 de Li pour 100. On doit observer que le sel ne peut être purifié par cristallisation.

3° *Dosage de l'acidité.* — Trois échantillons de sel sec ont été neutralisés par des quantités d'hydroxyde alcalin qui correspondent à 88,4; 87,8; 85,5 d'acide libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^1Li$, $3C^{10}H^{16}O^1$: 86,8 d'acide libre pour 100.

V. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES *d* DE LITHIUM. — Nous avons essayé de reconnaître les conditions de formation des camphorates lithiniques, comme nous l'avons fait pour les autres camphorates alcalins, mais sans donner aux déterminations le même développement. Les valeurs relevées ont été en nombre suffisant cependant pour permettre de reconnaître qu'en principe les phénomènes sont semblables dans les trois cas. Les analogies avec les composés du potassium sont particulièrement étroites.

Les méthodes de recherches ayant été les mêmes, nous donnerons immédiatement ici les Tableaux réunissant les résultats.

TABLEAU I. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DE L'ACIDE CAMPHORIQUE ENTRE 16° ET 17°.
Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate dilithinique sec.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
Ac. C. IV.	13°, 5	Acide camphorique.....	0,617	0,00617	0,00	0,00	99,383
Ac. C. III.	»	»	0,622	0,00622	0,00	0,00	99,378
Ac. C. II.	»	»	0,626	0,00626	0,00	0,00	99,374
Ac. C. I.	»	»	0,629	0,00629	0,00	0,00	99,371
CLi 1....	16°-17°	»	2,02	0,0202	3,77	0,0356	94,21

TABLEAU II. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ UN CAMPHORATE ENTRE 16° ET 17°.
Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate dilithinique sec.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
CLi 2...	16°-17°	Tétracamphorate monolithinique.	3,25	0,0325	10,63	0,1003	86,15
CLi 3...	»	»	3,51	0,0351	12,61	0,119	83,88
CLi 4...	16°-17°	Dicamphorate monolithinique....	3,99	0,0399	20,56	0,194	75,45
CLi 5...	»	»	3,43	0,0343	24,69	0,233	71,88
CLi 6...	16°-17°	Camphorate monolithinique.	2,87	0,0287	37,16	0,3506	59,97
CLi 7...	16°-17°	Camphorate dilithinique.....	0,00	0,00	40,80	0,386	59,19

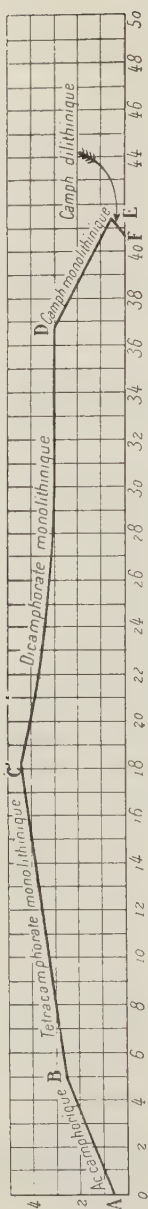


Fig. 3. — Conditions de formation des camphorates de lithium.

Les résultats qui composent les Tableaux précédents ont été traduits dans un graphique (*fig. 3*). Les abscisses de la courbe sont les quantités de camphorate dilithinique et les ordonnées les quantités d'acide camphorique libre contenues dans 100g d'eau mère ayant déposé un camphorate lithinique ou de l'acide camphorique.

La courbe rappelle beaucoup celle des camphorates potassiques. Elle comprend cinq sections dont chacune représente les compositions des eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique libre, du tétracamphorate monolithinique, du dicamphorate monolithinique, du camphorate monolithinique ou du camphorate dilithinique.

Comme dans le cas des camphorates de potassium, la première section AB (eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique) se relève très notablement, les liqueurs étant de plus en plus chargées de sels acides solubles.

La deuxième et la troisième section BC et CD (eaux mères ayant fourni du tétracamphorate monolithinique ou du dicamphorate monolithinique), présentent un grand développement; leur tracé est moins nettement horizontal qu'avec le potassium; il forme, au point de jonction C des deux sections, un angle assez prononcé, la ligne étant ascendante pour le tétracamphorate et descendante pour le dicamphorate; au

point C, les deux sels suracides coexistent donc dans le précipité.

La section DE (eaux mères ayant déposé du camphorate monolithinique) est rectiligne et, comme la section correspondante de la courbe des camphorates potassiques, assez fortement descendante, jusqu'à correspondre à une teneur de 0^s,75 d'acide camphorique pour 41,8 de camphorate dilithinique.

A partir du point E, la courbe EF s'abaisse très rapidement, en rebroussant fortement; elle atteint le point 40,8 qui représente la solubilité du camphorate dilithinique dans l'eau. Cette solubilité, plus faible que celle du composé potassique correspondant, explique la différence de développement des deux courbes.

Le nombre des points tracés par l'expérience ayant été limité, nous nous bornerons à l'indication de ces quelques rapprochements.

Les données sont suffisantes cependant pour fournir les renseignements nécessaires dans la préparation des solutions déposant les camphorates acides du lithium.

On remarquera, en terminant, que les camphorates acides du lithium, comme les autres camphorates acides précédemment étudiés, sont tous décomposables par l'eau : celle-ci les dédouble finalement en camphorate dilithinique et acide camphorique libre.

D. — Camphorate *d* d'ammonium.

Nous avons obtenu trois sels d'ammonium : le *camphorate diammonique* ou *sel neutre*, le *camphorate monoammonique* ou *sel acide normal*, le *tricamphorate monoammonique*, *sel suracide*. Les sels ammoniacaux correspondent donc aux sels fournis par le sodium.

Les composés indiqués ci-après ont été obtenus en évaporant sous une cloche, en présence de potasse solide,

des solutions contenant l'acide camphorique *d* et l'ammoniaque dans des proportions déterminées. Dans ces conditions, la déperdition d'ammoniaque est limitée, un équilibre s'établissant lorsque la tension de l'ammoniaque dans l'atmosphère de la cloche est égale à celle du gaz alcalin émis par la solution. On obtient ainsi finalement des composés définis.

L'évaporation des mêmes solutions froides soit à l'air libre, soit en présence de corps absorbant l'ammoniaque, entraîne la perte de quantités importantes de ce gaz, jusqu'à la formation de solutions pour lesquelles la tension de l'ammoniaque tend à devenir nulle.

Lorsqu'on évapore à l'ébullition des solutions contenant l'acide camphorique et l'ammoniaque en proportions quelconques, l'ammoniaque est entraînée tout entière par la vapeur d'eau, finalement la liqueur ne contient plus que de l'acide camphorique libre, qui cristallise par refroidissement.

I. CAMPHORATE DIAMMONIQUE $C^{10}H^{14}O^1(AzH^1)^2 + 2H^2O$. — Nous avons obtenu le camphorate neutre d'ammoniaque en évaporant sous une cloche, en présence de potasse solide, une liqueur contenant l'acide camphorique *d* et l'ammoniaque dans les proportions du sel neutre, ou mieux renfermant un léger excès d'ammoniaque.

Le sel est incolore et cristallisé en aiguilles fines. Dans l'air, il perd de l'ammoniaque à la température ordinaire. Il ne peut donc être desséché à l'étuve où il subirait des pertes très élevées en ammoniaque.

ANALYSES. — On a dosé l'ammoniaque et l'acide camphorique en distillant un poids donné du sel avec un volume déterminé de solution titrée de soude, suivant la méthode Schlœsing. Le poids de l'acide camphorique total était obtenu après distillation de l'ammoniaque

par un titrage acidimétrique du résidu; l'ammoniaque était dosée dans la liqueur sulfurique titrée où on l'avait recueillie.

Les poids de l'ammoniaque et de l'acide étant connus, on calculait le poids de l'eau par différence.

1^o *Dosage de l'ammoniaque.* — Trois échantillons de sel séché entre des doubles de papier buvard ont fourni des solutions ammoniacales neutralisant des quantités de SO^1H^2 correspondant à 12,9; 12,19 et 12,4 de Az H^3 pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^1 (\text{Az H}^1)^2 + 2 \text{H}^2\text{O} : 12,50$ de Az H^3 pour 100.

2^o *Dosage de l'acide camphorique.* — Dans les dosages précédents, les trois prises d'essai avaient neutralisé des quantités de Na OH correspondant à 75,3; 75,1 et 75,4 d'acide camphorique total pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^1 (\text{Az H}^1)^2 + 2 \text{H}^2\text{O} : 74,07$ d'acide camphorique pour 100.

3^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — En partant des valeurs précédentes, on calcule pour les trois prises d'essai 11,6; 12,6 et 12,02 d'eau de cristallisation pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 (\text{Az H}^1)^2 + 2 \text{H}^2\text{O} : 13,3$ d'eau de cristallisation pour 100.

II. CAMPHORATE MONOAMMONIQUE $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^1 (\text{Az H}^1) + \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel est le camphorate acide normal. Lorsqu'on évapore sous une cloche, en présence de potasse solide, une solution contenant l'acide camphorique et l'ammoniaque dans les proportions du sel acide, il se sépare d'abord de l'acide camphorique; si l'on continue l'évaporation de la même manière, on obtient la série des sels acides, et enfin le camphorate neutre.

Nous avons obtenu le camphorate monoammonique en évaporant, dans une atmosphère limitée et desséchée à la potasse solide, une eau mère qui avait fourni du tricamphorate monoammonique.

Le camphorate monoammonique constitue de longues aiguilles incolores. Il ne paraît pas dégager d'ammoniaque à la température ordinaire.

Il ne peut être recristallisé dans l'eau sans altération.

ANALYSES. — La composition a été établie par les méthodes indiquées pour le camphorate neutre.

1^o *Dosage de l'ammoniaque.* — Deux échantillons de sel essoré entre des doubles de papier buvard ont fourni des liqueurs ammoniacales neutralisant des quantités de SO^4H^2 , qui correspondent à 7,17 et 7,87 de Az H^3 pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4 (\text{Az H}^4) + \text{H}^2\text{O} : 7,23$ de Az H^3 pour 100.

2^o *Dosage de l'acide camphorique total.* — Dans les dosages précédents, les deux prises d'essais avaient neutralisé des quantités de NaOH correspondant à 87,2 et 86,6 d'acide camphorique total pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4 (\text{Az H}^4) + \text{H}^2\text{O} : 85,10$ d'acide camphorique total pour 100.

3^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — En partant des valeurs précédentes, on calcule qu'il existe, dans les deux prises d'essai, 5,7 et 5,5 d'eau de cristallisation pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4 (\text{Az H}^4) + \text{H}^2\text{O} : 7,65$ d'eau de cristallisation pour 100. Si ce résultat est inférieur à la théorie, on doit observer que le sel est légèrement efflorescent; le calcul par différence fait d'ailleurs porter sur le dosage de l'eau l'ensemble des erreurs commises dans les autres dosages.

III. TRICAMPHORATE MONOAMMONIQUE $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4 (\text{Az H}^4)$, $2\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$. — On recueille ce sel après l'acide camphorique dans l'évaporation de solutions contenant les composants dans la proportion du sel acide normal.

Nous l'avons obtenu directement en évaporant sur la potasse solide une solution contenant l'acide camphorique et l'ammoniaque dans les proportions de trois

équivalents d'ammoniaque pour quatre équivalents d'acide camphorique. Il se dépose de beaux cristaux prismatiques brillants, très nets, contenant 3^{mol} d'eau de cristallisation.

ANALYSES. — Le produit, essoré et séché entre des doubles de papier buvard, a été analysé par les méthodes indiquées pour le sel diammonique.

1^o *Dosage de l'ammoniaque.* — Un échantillon de sel sec a fourni une liqueur ammoniacale neutralisant une quantité de SO^4H^2 qui correspond à 2,98 de AzH^3 pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4$ (AzH^4), $2\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 + 3\text{H}^2\text{O} : 2,53$ de AzH^3 pour 100.

2^o *Dosage de l'acide camphorique total.* — Dans le dosage précédent, la prise d'essai avait neutralisé des quantités de NaOH correspondant à 88,4 d'acide camphorique total pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4$ (AzH^4), $2\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 + 3\text{H}^2\text{O} : 89,4$ d'acide camphorique total pour 100.

3^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — En partant des valeurs précédentes, on calcule, pour la prise d'essai, 8,63 d'eau pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{O}^4$ (AzH^4), $2\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 + 3\text{H}^2\text{O} : 8,04$ d'eau pour 100.

IV. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES D'AMMONIUM. — Les sels ammoniacaux de l'acide camphorique sont trop altérables à l'air pour qu'on ait pu exécuter sur eux des déterminations semblables à celles pratiquées sur les autres camphorates alcalins, dans le but de fixer leurs conditions de formation et d'existence. On a déjà fait remarquer cependant que ces sels ammoniacaux se rapprochent beaucoup des sels sodiques.

On a constaté d'ailleurs que les camphorates acides d'ammonium sont dissociés par l'eau suivant la règle ordinaire, c'est-à-dire en donnant finalement de l'acide camphorique et du camphorate neutre.

Avant de développer les conséquences d'ordre général qui résultent des observations précédentes, nous exposons dans un deuxième Mémoire l'étude que nous avons poursuivie sur les autres camphorates métalliques.

ENCORE LES ANOMALIES DANS L'ANALYSE DES MINÉRAIS DE PLATINE;

PAR M. LE D^r H.-C. HOLTZ (Turin).

Au mois de septembre dernier, MM. Wunder et Thuringer ont publié dans cette même revue ⁽¹⁾ un article intitulé : *Réponse à l'article de M. le D^r C. Holtz : « Sur quelques anomalies observées dans l'analyse des minerais de platine de l'Oural »*. Ce titre est assez curieux, vu que, quand je publiais la Note dont il s'agit, MM. Wunder et Thuringer ne s'étaient encore nullement occupés de cette question. Elle n'était donc, d'aucune façon, adressée à eux.

Des occupations pressantes et une longue absence m'ont empêché de publier de suite quelques rectifications aux objections de l'article en question, rectifications qui s'imposent puisque l'article se base en partie sur une mauvaise interprétation de ce que j'ai publié.

En effet, l'opinion que j'ai exprimée très explicitement est que *les anomalies que j'ai rencontrées dans l'analyse des minerais de platine pourraient mener à faire croire à l'existence d'un métal encore inconnu*. A maintes reprises, j'exprimai toutes les réserves sur ce point. Dans leur article

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXX, 1913, p. 164.

MM. Wunder et Thuringer disent, par contre, clairement, que j'admets déjà l'existence de ce métal.

Les auteurs commencent par la constatation qu'« une quantité assez appréciable du palladium des noirs ne se dissoudrait pas dans le HNO^3 ».

Cette constatation est certainement erronée. J'ai retrouvé par cette voie, et à plusieurs reprises, en partant des métaux purs, exactement la quantité de palladium mise en analyse.

Le dosage du palladium et sa séparation du cuivre par le HgCN^2 a déjà été critiqué sévèrement par plusieurs auteurs anciens (WÖHLER, *Lieb. Ann. der. Chem.*, t. CXL, 1866, p. 144; RÖSSLER, *Inaugural Diss.* (Göttingen, 1866) et *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. VI, 1866, p. 323). Si l'on suit cependant exactement la voie indiquée par Deville et Stas (*Proc. verb. Com. int. des Poids et Mesures*, 1878) en faisant la précipitation en liqueur faiblement acide et, suivant mes indications, en évaporant ensuite à un petit volume et appliquant la double précipitation, on arrive à des résultats très satisfaisants.

Ce n'est d'ailleurs qu'après plusieurs essais avec les métaux purs que j'ai appliqué ce procédé dans l'analyse des minerais.

Wunder et Thuringer proposent pour cette séparation l'emploi de la diméthylglyoxime, qui doit donner de très bons résultats. Au cours de mes travaux, le fait que le palladium précipite quantitativement par ce réactif était encore inconnu. Ce n'est que vers la fin que M. le professeur Monnier, de Genève, m'apprit ce phénomène, qu'il a été le premier à observer et dont Wunder et Thuringer ont ensuite continué l'étude.

Nous arrivons maintenant à l'alinéa où les auteurs parlent de la dissolution d'un peu de rhodium dans l'acide nitrique. Il est fort possible que leurs constatations soient justes. Moi-même j'ai supposé ce fait au début (*Ann. de*

Chim. et de Phys., 8^e série, t. XXX, 1913, p. 561), mais j'étais revenu de cette manière de voir par suite de quelques essais faits sur le métal pur sous forme pulvérulente. Il paraît cependant, suivant leur récit peu clair, que les quantités qu'ils en ont trouvées s'élevaient chaque fois à 1^{mg} ou 2^{mg}. Si ceci se rapporte à l'analyse des minerais, dans laquelle on part habituellement d'environ 5^g, cette quantité de rhodium correspondrait à 0,02 ou 0,04 pour 100 et serait donc d'un ordre de grandeur incomparablement plus petit que les différences observées par moi et qui, dans une trentaine d'analyses, varient entre 1,25 et 3,17 pour 100.

Mentionnons en passant une erreur évidente. Dans une Note (*loc. cit.*, p. 166) les auteurs appellent leur méthode « modification de la méthode de Sainte-Claire Deville et Debray ». Ceci est inexact, elle est une modification de celle de Sainte-Claire Deville et Stas, publiée une vingtaine d'années plus tard que la première et fondamentalement différente de celle-ci.

Les auteurs finissent leur article en critiquant point par point les arguments qui pourraient faire croire à l'existence d'un nouveau métal.

Ils commencent par prétendre que la grande différence entre noirs dissous dans le HNO_3 et palladium + cuivre retrouvés, provient d'une certaine quantité de ZnCl_2 « retenu par le filtre par suite d'un phénomène d'hydrolyse ». Cette hydrolyse du chlorure de zinc n'est cependant pas très forte et des essais m'ont appris qu'il suffit d'une trace de HCl pour l'empêcher complètement. Comme d'autre part, je commençais toujours le lavage par de l'eau acidulée à 1 pour 100 de HCl , il est donc certain que le papier n'a pas retenu de zinc.

Suivant Wunder et Thuringer, « il peut aussi arriver que de petits granules de zinc restent mélangés aux noirs ». Pour un travailleur attentif, ceci est impossible.

On perçoit très nettement les plus minuscules particules de zinc parmi les noirs précipités, surtout par suite du dégagement d'hydrogène, et il n'est donc pas possible de commettre pareille erreur. Mais même en admettant qu'un peu de zinc reste dans les noirs, il est certain qu'à la température à laquelle on arrive pendant la calcination et la réduction des noirs, dans le courant d'hydrogène, ce zinc ne tarderait pas à se volatiliser.

Que cet argument de Wunder et Thuringer est tout à fait dépourvu de fondement, ressort d'ailleurs clairement d'une étude spectroscopique faite sur les noirs en question par MM. A. del Campo et S. Piña de l'Université de Madrid (*An. de la Soc. Esp. Fis. y Quim.*, t. XI, 1913, p. 562). Les noirs, dont ces savants ont eu l'amabilité de faire l'étude spectrographique, étaient constitués par un mélange provenant de quelques-unes de mes analyses. Ils y ont constaté l'absence même de traces de zinc.

Si Wunder et Thuringer ont donc toujours observé la présence de l'oxyde de zinc pendant la calcination des noirs, comme ils l'indiquent, c'est qu'ils se sont trompés ou bien qu'ils ont mal travaillé.

Dans la troisième partie de leur critique, les deux auteurs affirment « qu'ils ont la conviction qu'en dissolvant dans l'eau le sulfate de rhodium, il ne se forme pas de précipité de sel basique ». Ceci tiendrait seulement à ce que, pendant la désagrégation avec le KHSO_4 on dépasse la température de 419° (fusion du zinc). Je conseille à ces messieurs de consulter à ce point quelques travaux importants de Leidié (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XVII, 1889, p. 304, et *Encyclopédie de Fremy*, 1901, t. III, 17^e cahier, fasc. 3, p. 305, 306 et 307). Ils y trouveront beaucoup d'explications sur ce phénomène et ils verront que je ne suis pas le seul à admettre la formation d'un sulfate basique de rhodium par l'action de l'eau sur le sulfate neutre. Dans un autre article, Joly et Leidié

(*C. R., Acad. Sc.*, t. CXII, 1891, p. 793) mentionnent comme principal inconvénient de l'électrolyse du rhodium en solution sulfurique, le fait que le sulfate de rhodium n'est stable qu'en présence d'un grand excès d'acide libre.

Tout ceci correspond exactement avec un grand nombre d'expériences que j'ai eu l'occasion de faire au cours de mes recherches. La formation de ce sulfate basique est en effet un des plus importants obstacles au dosage du rhodium. J'ai préparé le sulfate de rhodium de différentes manières; premièrement en traitant les noirs contenant ce métal par du H^2SO^4 concentré. Ici il ne peut donc être question de décomposition par la chaleur. L'acide se colore en rouge brun foncé. En additionnant cette solution d'eau, dans le but de la filtrer, il se forme, presque tout de suite, un précipité soyeux de couleur claire, qu'on peut de nouveau redissoudre en ajoutant du H^2SO^4 concentré jusqu'à une certaine concentration. D'autre part, j'ai obtenu ce sulfate par désagrégation des noirs rhodifères par le KHSO^4 . Dans cette désagrégation, il est évident qu'il ne faut pas dépasser une certaine température, parce qu'au rouge le sulfate de rhodium se décompose en Rh^2O^3 et SO^2 . Aussi exécutais-je toujours cette désagrégation sur une petite flamme au rouge sombre. J'ignore où Wunder et Thuringer ont trouvé cette limite exacte de 419° . Pour autant que je sache, la littérature ne l'indique nulle part. En dissolvant dans l'eau la masse fondue, on observe également toujours ce même résidu insoluble de couleur claire, qui, dans ce cas, se dissout aussi par addition de la quantité convenable de H^2SO^4 . Sainte-Claire Deville et Stas mentionnent ce fait (*loc. cit.*) en disant que par ce moyen il est impossible même d'arriver à une séparation complète du rhodium. Ils y remédient en traitant le filtre contenant le sulfate basique par une solution bouillante de HCl

à 1 pour 100 qui dissout ce dernier. C'est cette voie que j'ai suivie dans mes analyses.

L'avant-dernier alinéa forme la couronne de ce travail. Il commence par une phrase dont le sens exact m'est resté voilé jusqu'à ce jour. Les auteurs écrivent ce qui suit : « Quant à la curieuse remarque, d'après laquelle ce métal est soluble dans l'acide azotique, mais pas son oxyde, cela tient à ce qu'on l'avait extrait de noirs réduits, par l'acide azotique; précipité par le zinc et calciné fortement, donc partiellement oxydé, il résiste à tous les acides et même à l'eau régale. » Je tiens à observer que le noir en question a été réduit dans un courant de H^2 et refroidi dans une atmosphère de CO^2 . Il était donc sans doute complètement réduit.

Ils continuent plus loin comme suit : « Ce serait en effet un phénomène curieux qu'un métal se dissolve dans l'acide azotique, tandis que son oxyde résiste aux agents les plus énergiques, comme l'eau régale ».

Il est presque inutile d'éclaircir ce point. Je veux cependant conseiller aux auteurs de prendre n'importe quel Traité élémentaire de Chimie et d'y lire attentivement le Chapitre des métaux. Ils apprendront alors que, même parmi les métaux très communs, comme fer, manganèse et chrome, il y en a qui montrent plusieurs degrés d'oxydation et qu'à chaque degré correspondent des oxydes, stables ou instables, connus ou inconnus. Ces oxydes n'ont cependant pas tous le même caractère chimique, mais il se trouve que ceux ayant le moins d'oxygène ont des caractères basiques, c'est-à-dire qu'ils se dissolvent dans les acides avec formation du sel correspondant. Ceux qui occupent les places supérieures, qui contiennent donc le plus d'oxygène, ont, par contre, des caractères nettement acides. Ils sont réfractaires aux acides, mais forment avec les bases des composés dans lesquels le métal joue un rôle électronégatif; les chromates, manga-

nates, ferrates, platinates, rhuténates, etc., en sont des exemples. Plus on s'éloigne, dans la série des sauts de potentiel, des métaux alcalins et de l'hydrogène, plus les métaux qu'on rencontre sont riches en oxydes des deux espèces mentionnés et plus le caractère métalloïde ressort dans les oxydes acides. Les métaux du groupe du platine comptent parmi ceux qui sont les plus aptes à former des dérivés d'une série complète d'oxydes et dont le caractère acide ressort le plus clairement dans les oxydes supérieurs. Ceci n'empêche cependant pas ces métaux comme tels, bien entendu, de pouvoir se dissoudre dans quelque acide. Il n'y a donc nullement lieu de s'étonner comme le font Wunder et Thuringer.

Je suis arrivé au bout de ma réplique. Si l'hypothèse de l'existence d'un nouveau métal doit être soutenu ou écarté, je ne saurais le dire et j'exprime encore une fois toutes mes réserves sur ce point. Les recherches spectrographiques de MM. del Campo et Piña (*loc. cit.*) ont donné un résultat négatif. M. Piña, dans une lettre personnelle du 24 novembre 1913, me faisait cependant remarquer que ceci n'exclut pas la possibilité de la présence d'un métal inconnu de la série du platine dans ces noirs. La raison en serait la suivante : un certain nombre de raies spectrales sont communes à tous les métaux du platine; ceci est un fait rare, uniquement constaté dans le groupe du platine. Or il est encore possible que ces raies soient celles du métal en question. En outre, tous les métaux du platine montrent une quantité de raies si peu éclairées que bien des observateurs ont été dans l'impossibilité de les mesurer (*voir* les travaux de Thalèn et de Kirchhoff).

Pour donner une idée de la difficulté de tirer un jugement critique de l'étude du spectre des noirs que j'avais soumis à MM. del Campo et Piña, je n'ai qu'à indiquer que la photographie spectrale montre 600 raies apparte-

nant à 10 métaux différents. Ajoutons-y encore le peu de connaissances que nous avons des spectres des métaux du platine, et vous serez à même de juger.

Je dois encore mentionner une observation de M. Jos. Lewis Howe de l'Université de Lexington (Va.) dans un article sur « les travaux récents en Chimie inorganique » (*J. Am. chem. Soc.*, t. XXXVI, 1914, p. 245). L'auteur y exprime l'opinion qu'il pourrait très bien s'agir d'un rhodium impur, qui agit quelquefois d'une manière tout à fait anormale. Ceci est possible et irait d'accord avec les travaux de Wunder et Thuringer et avec ceux de del Campo et Piña.

Mes occupations m'ont empêché presque complètement depuis quelque temps de continuer mes recherches dans ce domaine. M. Piña m'a cependant offert encore son aimable secours, et je suis en train de préparer pour lui des produits qui pourront peut-être le mener à éclaircir la question, toujours par voie spectroscopique. J'espère que nous arriverons ainsi sous peu à un résultat décisif.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DE LA DYPNOPINACONE ET DE SES DÉRIVÉS;

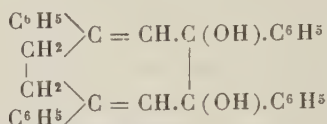
PAR M. M. DELACRE,
Professeur de Chimie à l'Université de Gand.

INTRODUCTION.

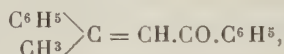
Au début de mes recherches sur la synthèse graduelle de la chaîne benzénique, j'ai isolé la dypnopinacone ⁽¹⁾ et

(¹) *Bull. Acad. Belgique*, 3^e série, t. XXII. 1891, p. 478.

lui ai attribué la formule suivante :



Cependant l'étude de la famille que j'ai découverte n'était pas assez avancée à ce moment pour faire sortir de l'hypothèse cette formule de constitution. D'ailleurs, peu de temps après avoir fait ces premiers pas dans la synthèse du benzène, résolu à interroger uniquement les faits, j'ai pensé que mon premier devoir était de laisser de côté toute considération de formule. Aussi bien l'un des points de vue *a priori* qui m'intéressait le plus vivement à cette époque déjà éloignée était l'évolution de la double liaison de la dypnone



et sa manière d'être dans les phases successives de la synthèse. Je n'avais pas tardé à m'apercevoir que ce point de vue est dénué d'intérêt expérimental.

D'après une Note plus récente ⁽¹⁾ où j'ai exposé le résultat de mes recherches, on a pu voir que la synthèse graduelle de la chaîne benzénique à partir de l'acétophénone ne suit en aucun point la route qu'on avait cru pouvoir prédire. J'ajouterai que ces recherches ne sont pas actuellement capables de nous renseigner sur la constitution de la chaîne. En effet, les deux séries de corps susceptibles de former du benzène dans la famille de la dypnopinacone, les dérivés en C³² et les dérivés en C²⁵, sont très vraisemblablement constitués, les premiers par une chaîne cyclique en C⁸, les seconds par une chaîne

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim. de France*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 1041.

cyclique en C⁷. Dans ces conditions on n'entrevoit pas comment ces recherches synthétiques pourraient venir en aide aux beaux travaux analytiques qui ont été exécutés sur la constitution du noyau benzénique.

Mais si ces recherches de synthèses sont jusqu'aujourd'hui stériles en conclusions doctrinales positives, il est toujours permis d'espérer que l'on arrivera à tracer une autre route plus instructive en ce sens ⁽¹⁾. Cependant des recherches récentes de M. R. Meyer ⁽²⁾ font encore reculer la réalisation de cet espoir. Ce savant, étudiant avec grand soin la polymérisation de l'acétylène, a constaté que les rendements en benzène ne dépassent pas 10 pour 100.

Dans ces conditions, la synthèse de Berthelot se prête-elle à une interprétation doctrinale quelconque, et n'est-ce pas un leurre de prétendre la mettre en équation, comme on l'a fait trop souvent dans les ouvrages élémentaires? Pour nous, il nous paraît bien certain que des conclusions de ce genre ne peuvent s'appuyer sur des résultats simplement qualitatifs, et qu'on est fondé à en tirer une conclusion appelée à jouer dans la Science un rôle si important, que pour autant que l'on connaisse quantitativement tous les phénomènes qui entrent en jeu, aussi bien la réaction synthétique elle-même que les

(¹) A propos de la synthèse du benzène, signalons un point d'histoire assez curieux. Lorsque Louis Henry a découvert le dipropargyle, il a cru un instant avoir préparé du benzène. A. Oppenheim lui écrit pour le prier de communiquer à la Société chimique de Berlin cette découverte dont on parle déjà comme synthèse du benzol. [Voir notre biographie de Louis Henry : *Ann. de l'Acad. royale de Belgique pour 1914* (80^e année), p. 342.]

Louis Henry a déclaré par suite que la transformation du dipropargyle en benzène ne se fait pas; mais il ne dit pas avoir expérimenté ce fait. Vraisemblablement, comme il cite Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIII, p. 195), il appuie son opinion sur l'absorption de chaleur se produisant dans la transformation visée.

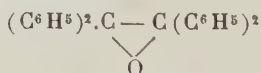
(²) *Berichte d. deuts. chem. Ges.* (Jahrg. 45), 1912, p. 1609.

réactions accessoires de nature à aider ou à entraver la réalisation complète du phénomène principal.

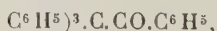
Cependant, le problème de la synthèse graduelle, de l'acétophénone au triphénylbenzène, étant expérimentalement résolu dans ses grandes lignes, l'étude de la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés n'en mérite pas moins de retenir notre attention. Dût ce travail ne conduire entre nos mains à aucune conclusion instructive pour la constitution du benzène, au moins aura-t-il l'avantage de réunir en une formule concrète les principales propriétés des représentants d'une famille déjà nombreuse et de préparer ainsi pour l'avenir une étude des rapports assurément curieux entre les chaînes cycliques en C^8 , en C^7 et en C^6 .

Avant d'exposer les premiers résultats que j'ai pu réunir dans cette voie, on me permettra de rappeler en deux mots les conséquences de mes recherches sur l'individualité chimique de la pinacoline, travaux qui visaient le même but que ceux que j'entreprends aujourd'hui, et dont quelques conséquences me paraissent devoir influencer les conclusions que nous sommes appelés à tirer de nos expériences.

Au début de mes recherches sur les pinacolines, on admettait, comme notion générale, la « transposition moléculaire ». Si la benzopinacoline α



se transforme en benzopinacoline β



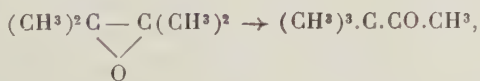
c'est, disait-on, par « transposition moléculaire ». D'ailleurs on se gardait bien de chercher à expliquer le phénomène ainsi dénommé : la théorie atomique basée sur la valence

est tout à fait impuissante à en fournir la moindre interprétation logique. On invoquait à ce moment des raisons vagues de plus grande stabilité pour, sinon expliquer, au moins indiquer la cause supposée de cette transformation.

Mes recherches sur les benzopinacoline et les pinacoline tendent au contraire à une conséquence que je serais tenté de formuler nettement, à savoir qu'il n'y a pas de « transposition » en ce sens. Que la stabilité n'est pas une notion générale qui s'attache d'une manière abstraite à tel édifice moléculaire plutôt qu'à tel autre. Que la stabilité est au contraire en relation avec les conditions particulières à chaque réaction.

Cette conclusion, dont l'histoire de la dypnopinacone fournira plusieurs exemples, me paraît ressortir principalement d'une Note ⁽¹⁾ où j'ai démontré que l'on peut former avec toutes réactions à rendements élevés, des cycles renfermant deux phénomènes dits « transpositions moléculaires ». Ces deux phénomènes entrent dans la logique si on les considère comme de simples déplacements de l'équilibre.

D'ailleurs l'un des cas les plus célèbres de « transposition moléculaire », celui de l'oxyde de tétraméthyléthylène à la pinacoline



n'a jamais pu être réalisé. Nous entendons réalisé directement, car on pourrait évidemment cétoniser l'oxyde par l'acide sulfurique dilué, mais cet argument serait sans valeur puisqu'il est prouvé que cette transformation passe par la pinacone.

(1) *Bull. Soc. chim. de France*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 1888.

Dans la famille de la pinacone, aucune « transposition » n'a pu être observée directement, c'est-à-dire sans intervention d'un réactif. Dès lors comment prétendre que nous connaissons assez le mécanisme de cette réaction pour porter un jugement sur la nature des forces moléculaires qui interviennent? Si l'on veut conserver le terme « transposition » dans la famille de la pinacone, il doit être bien entendu que, jusqu'aujourd'hui, il ne possède aucune portée philosophique, et n'a d'autre prétention que de nous rappeler par un mot la transformation que nous représentons sur le papier.

L'action des alcalis comporte aussi quelques observations. Lorsqu'un sel est susceptible de se former par l'action des alcalis sur un composé organique, on observe très souvent la réalité de cette transformation, fût-ce aux dépens d'un bouleversement de l'édifice moléculaire mis en œuvre. Il y a là une application de ces lois de Berthollet qui recèlent des raisons profondes d'équilibres chimiques.

Quelques exemples de cet ordre (et celui de l'acide benzylique est l'un des plus courants) ont suffi à faire aux alcalis une mauvaise réputation. On nous a enseigné, il y a quelque trente ans, qu'il faut toujours se méfier de la fusion avec les alcalis pour établir une formule de constitution.

Sans sortir de la famille des pinacolines, rappelons que M. Couturier ⁽¹⁾ admit que c'est sous l'influence des alcalis que les éthers haloïdes de l'alcool pinacolique, auxquels il attribuait, à tort d'ailleurs, la formule $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CHX}.\text{CH}^3$, se transforment en tétraméthyléthylène. De mon côté, et sous l'influence du même préjugé, j'ai attribué, pendant un temps, à une isomérisation, la scission de la benzopinacoline β en triphénylméthane et acide benzoïque, tandis que, au contraire, j'ajoutais

(¹) *Annales de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVI, 1892, p. 480.

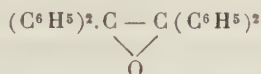
crédit à la formation de tétraphényléthylène aux dépens de l'alcool benzopinacolique (1).

De longues recherches sur les dérivés de la pinacoline ordinaire ne m'ont pas permis de préciser cette influence des alcalis. Parti de cette idée directrice, j'ai été peu à peu amené à la délaisser complètement et je crois pouvoir dire que, pour autant que nous connaissons actuellement l'histoire de cette famille, l'influence de l'alcalinité sur les transpositions y est nulle.

Pour les benzopinacoles, l'action des alcalis les scinde, il est vrai, toutes deux dans le même sens. Mais si cette scission concorde avec la formule du dérivé β

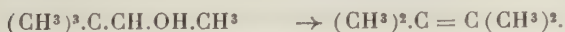
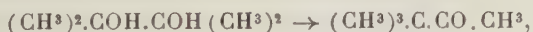


elle ne peut s'imaginer avec le dérivé α



qu'à la suite d'une isomérisation. Et pourtant ce dernier est parfaitement stable en présence des alcalis en solution; son isomérisation alcaline n'a jamais pu être observée (2).

Au contraire, par une curieuse coïncidence, les deux transformations principales dans la série de la pinacoline s'opèrent en milieu acide :



Il n'y a donc pas lieu d'incriminer plutôt les alcalis que les acides. Nous verrons que si l'al-dypnopinacoline se forme par l'action des alcalis sur la dypnopinacone,

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XX, 1890, p. 99.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. XXI, 1891, p. 546.

constituant ainsi une phase intermédiaire entre celle-ci et la scission pinacolique, ce n'est pas une raison pour la considérer comme un dérivé anormal.

Et cependant nous remarquons souvent que, dans les réactions d'un même corps, il y a antagonisme entre celles qui s'opèrent en milieu acide et celles qui demandent un milieu alcalin. Nous trouverons un bel exemple de ce fait dans la dypnopinacone qui, par l'acide acétique, se déshydrate quantitativement dans un sens et par les alcalis dilués se déshydrate quantitativement dans un autre sens. Il n'y aucune raison *a priori* pour attribuer l'isomérisation à un cas plutôt qu'à l'autre.

Devant ces faits de renversements de formules fréquents et inverses, on en arrive à considérer la transposition comme un simple déplacement de l'équilibre. Ce phénomène cesse de devoir être regardé comme une anomalie. Le maintien d'un même type à travers une série de transformations n'est plus ce guide sur lequel nous croyions pouvoir compter pour nous conduire dans le dédale des réactions.

Dans ces conditions, et tout au moins dans la famille des pinacolines, on pourrait croire que les recherches se compliquent d'insurmontables difficultés. On verra d'ailleurs, par plusieurs exemples, que le parallélisme entre les pinacolines complexes et les pinacolines simples ne peut être invoqué qu'avec la plus grande prudence.

Par contre, les faits, s'étant multipliés, viennent aider considérablement les travaux qui, entrepris dans une seule direction et sans autre guide que l'expérience pure, nous conduiraient à de manifestes erreurs. C'est bien le cas pour l'histoire de la pinacoline ordinaire qui est entrée dans le domaine de la certitude et qui doit cette certitude bien plus à la comparaison des faits qu'aux faits eux-mêmes.

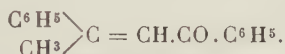
La classification joue dans la Science un rôle qu'il est

impossible de méconnaître, bien qu'elle diminue, au regret de beaucoup, sa force expérimentale.

Dans les dypnopinacones dont nous abordons l'étude doctrinale aujourd'hui, les représentants sont déjà assez nombreux pour nous permettre d'espérer jeter quelque lumière sur leur constitution.

§ I. — Préparation et purification de quelques produits fondamentaux.

1. PRÉPARATION DE LA DYPNONE. — C'est le mésityle de l'acétophénone



Dans un flacon muni d'un tube abducteur et contenant 500^s d'acétophénone, on fait passer, à la température ordinaire, un courant de gaz chlorhydrique sec. Après absorption d'environ 70^s de gaz, on bouche le flacon et on l'abandonne au repos pendant 36 heures. On ajoute 50^s d'acide acétique glacial et l'on distille dans le vide ⁽¹⁾. Après l'acétophénone non attaquée, on retire environ 180^s à 200^s de dypnone (Éb. 220°) que l'on rectifie une seconde fois. L'acétophénone non attaquée, une fois lavée à l'eau, est sensiblement pure. Elle sert à de nouvelles opérations, en sorte que la transformation de ce corps en dypnone peut être regardé pratiquement comme à peu près intégral. Elle ne peut l'être théoriquement, et l'on ne peut, sans d'importantes restrictions, la représenter par l'équation



(¹) L'appareil figuré ci-après simplifie singulièrement cette opération : il est monté en un instant et ne fuit jamais ; d'autre part, le tube intérieur, fait par le souffleur, est très solide à sa partie inférieure et ne se casse jamais par les soubresauts.

En effet, si l'on cherche à augmenter le rendement en dypnone en prolongeant l'action du gaz chlorhydrique, on le diminue plutôt et l'on provoque la formation de produits plus complexes, qui donnent naissance aisément à de la triphénylbenzine. L'équation qui précède n'est donc vraie que jusqu'à une limite d'environ 40 pour 100.

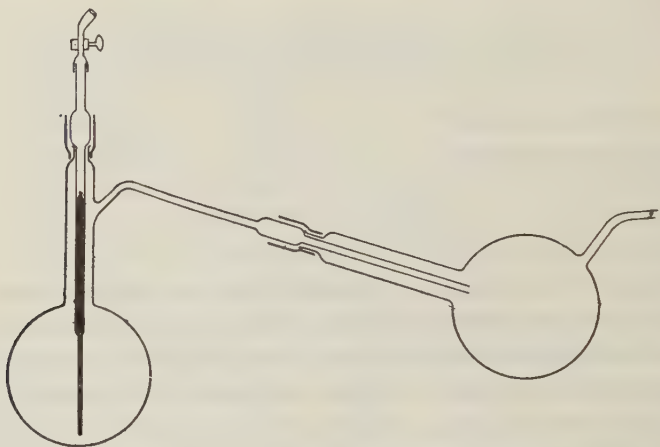


Fig. 1.

Au delà intervient probablement la polymérisation de la dypnone; mais je ne me suis pas attaché à étudier ces phénomènes, d'autres voies devant me conduire plus systématiquement à la synthèse graduelle.

La dypnone peut, théoriquement au moins, s'obtenir par l'action des alcalis sur l'acétophénone; mais alors interviennent d'autres phénomènes bien plus intéressants : 1^o une petite quantité d'alcali provoque la polymérisation de la dypnone (préparation de la dypnopinacone); 2^o un excès d'alcali fournit en rendements élevés soit l'al-dypnopinacoline, soit le carbure $C^{25}H^{22}$ produit de la scission pinacolique de cette dernière. Ce sont ces trois préparations fondamentales que nous allons décrire.

2. PRÉPARATION DE L'ALBO-DYPNOPINACOLINE (1). — L'opération se fait dans une bouteille à mercure que l'on a coupée vers son milieu en réservant deux lames de fer qui ont été aplaties suivant le diamètre du creuset ainsi fait. Ces deux lames permettent de maintenir dans un bain d'huile le récipient qui est muni d'un couvercle. On y mélange intimement 200^g d'acétophénone et 300^g de soude caustique en poudre *fine et sèche*; le bain d'huile est chauffé pendant 4 jours à 55°-60°.

La masse ne peut être brisée qu'au marteau. On la pulvérise grossièrement et on la fait macérer dans un récipient en grès contenant de l'eau. On ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à forte acidité; le produit se sépare en une masse résineuse; on la lave avec 500^g d'alcool froid après l'avoir divisée, puis on la soumet à un second traitement par l'alcool chaud. On essore le mélange refroidi. On dissout le produit sec dans l'alcool (40 : 600); on filtre, et il se dépose ce que nous appellerons l'al-dypnopinacoline brute (2).

Il ressort de la polymérisation quantitative de la dypnone, ainsi que de la déshydratation quantitative de la dypnopinacone, que la préparation que nous venons de décrire doit être représentée par l'équation suivante :



100^g d'acétophénone devrait donc donner 88^g d'al-dypnopinacoline. Or six opérations de 200^g ont donné 743^g de produit de premier jet, les concentrations des alcools

(1) Nous avons appelé ce corps *isodypnopinacoline* α dans nos travaux antérieurs; n'ayant plus aucune raison d'admettre une isomérisation entre cette pinacoline et la dypnopinacone, nous avons adopté une nouvelle dénomination rappelant simplement la couleur du produit.

(2) Malgré cette appellation le produit ainsi obtenu est voisin de l'état de pureté; suffisamment en tout cas pour permettre d'établir le rendement réel de l'opération.

ont encore fourni 23^g de produit pur. 766^g correspondent à un rendement de 73 pour 100. Les dernières concentrations déposent un produit blanc en mamelons porcelainés qui prennent à l'air une coloration bleue. Ce résidu est principalement formé de $C^{25}H^{22}$. Les premiers lavages à l'alcool enlèvent une résine que je n'ai pu purifier. La méthode est tout à fait sûre si l'on emploie de la soude caustique en poudre bien sèche; elle est plus simple et donne de meilleurs rendements que celle de M. Terlinck (¹). Dans celle-ci la proportion de soude étant trop forte (200 : 600 au lieu de 200 : 300), il se forme plus de $C^{25}H^{22}$.

La purification de l'al-dypnopinacoline se fait aisément par cristallisation dans l'alcool. Sa pureté se constate par la solubilité à chaud et par le rendement de la cristallisation en produit pur. La solubilité à chaud diminue notablement par la purification; elle s'arrête à 40 : 630, mais pour les cristallisations on force un peu la proportion d'alcool. Le produit pur fond à 135°-136°.

Exemples de purifications :

1° 725^g (40 : 630) :

Premier jet.....	640 ^g
Concentration...	25
» ...	8
	<hr/>
	673

1° 680^g (40 : 650) :

Premier jet.....	634 ^g
Concentration...	27
» ...	6
» ...	1,2 pur
	<hr/>
	668

2° 640^g (40 : 630) :

Premier jet.....	600
Concentration...	22
» ...	8
	<hr/>
	630

2° 634^g (40 : 650) :

Premier jet.....	603
Concentration...	20
» ...	4 pur
	<hr/>
	627

(¹) *Bull. Acad. Belg. : Cl. des Sciences*, 1904, p. 1049.

3° 600 ^g (40 : 630) :			3° 603 ^g (40 : 650) :		
Premier jet.....	571		Premier jet.....	566	
Concentration...	26		Concentration...	23	
» ...	2 pur		» ...	3	
			A siccité.....	1,25 (1)	
	<hr/> 599			<hr/> 593	

3. PRÉPARATION DE C²⁵H²². — Cette curieuse préparation se fait simplement par l'action, à 110°-120°, de la potasse caustique (600^g) sur l'acétophénone (200^g). Étudiée d'abord par M. Terlinck ⁽²⁾ puis par M. Lams ⁽³⁾, elle a donné à mes deux élèves des rendements quantitatifs d'après l'équation



Sans avoir vérifié d'une manière précise ce rendement, j'ai retrouvé dans les derniers jets des *traces* de triphénylbenzène.

L'opération comporte les phénomènes suivants : formation de la dypnone, polymérisation de la dypnone, déshydratation de la dypnopicanone, scission pinacolique de ce produit de déshydratation.

D'après M. Terlinck on peut dans cette préparation remplacer la potasse par la soude. La préparation n'a pas été essayée par M. Lams au moyen de ce dernier réactif.

Un point mérite d'être signalé : s'il est vrai qu'avec la soude on peut obtenir vers 50° l'al-dypnopinacoline et vers 110° le carbure C²⁵H²², le même rapprochement ne se vérifie plus pour la potasse. Avec celle-ci il n'est pas possible, en maintenant la température vers 50° au lieu de 110°, de s'arrêter à une phase antérieure à la scission pinacolique. On peut attribuer cette différence à l'état de

(1) La recrystallisation dans l'alcool donne un produit pur.

(2) *Bull. Acad. Belg. : Cl. des Sciences*, 1904, p. 1053.

(3) *Thèses de Chimie*, exécutées sous la direction de M. Delacre, fasc. III. Gand, 1911.

la masse qui est dure avec la soude, tandis qu'avec la potasse elle est semi-liquide.

4. PRÉPARATION DE LA DYPNOPINACONE ET POLYMÉRISATION QUANTITATIVE DE LA DYPNONE. — L'action de la potasse sur la dypnone m'ayant montré la formation de triphénylbenzène, j'ai fait étudier systématiquement cette question, il y a quelques années, par un de mes élèves. D'après ces recherches ⁽¹⁾, parties égales de potasse alcoolique solidifiable et de dypnone donnent, après 24 heures à froid, des rendements élevés en al-dypnopinacoline. Ce devint un procédé utile de préparation. Disons en passant cependant qu'il fut critiqué par M. Terlinck ⁽²⁾. Appliqué dans mon laboratoire, il avait souvent donné des résultats négatifs, fournissant des résines qui refusaient obstinément de cristalliser. L'explication de ces insuccès se trouve dans ce que j'ai dit à propos de la préparation de l'al-dypnopinacoline : l'action était trop profonde, il se formait un mélange de $C^{32}H^{26}O$ et de $C^{25}H^{22}$. Cette opération ainsi conduite nous avait donné des rendements souvent défectueux, parfois presque nuls.

Cependant, si, au lieu d'abandonner pendant 1 jour le mélange à parties égales de dypnone et de potasse alcoolique, on le décomposait par l'eau après 3 heures, on pouvait, paraît-il, retirer de petites quantités de dypnopinacone. Cette constatation, assez invraisemblable si l'on se rappelle la facilité avec laquelle les alcalis déshydratent la dypnopinacone en al-dypnopinacoline, méritait d'être scrupuleusement étudiée.

En triturant dans une capsule, à la température ordinaire, de la dypnone avec de la potasse alcoolique solidifiable, la quantité de dypnopinacone formée augmente à mesure qu'on abaisse la proportion du réactif alcalin.

⁽¹⁾ *Bull. Acad. Belg. : Cl. des Sciences*, 1900, p. 293.

⁽²⁾ *Ibid.*, 1904, p. 1050.

Pour 20^g avec 50^g de dypnone on n'en retire que très peu. De nombreux essais nous ont amené à employer 5^g KOH alc. pour 50^g de dypnone. On triture fréquemment pendant 3 ou 4 heures, puis on malaxe avec de l'eau la masse devenue semi-solide.

Les rendements ne sont pas toujours constants malgré les soins que l'on peut apporter, et cette opération nous a occasionné de très longs déboires. Il me suffira, pour en donner une idée, de dire que nous en étions arrivés à choisir le beau temps pour l'exécuter; et cette constatation empirique n'était peut-être pas dénuée de raisons (1).

Quoi qu'il en soit, chaque opération devait être mise à part; la cristallisation dans l'alcool nous montrait si elle était réussie, c'est-à-dire si elle ne contenait pas trop d'al-dypnopinacoline, et nous réunissions ainsi diverses qualités de produit. La séparation de l'al-dypnopinacoline, beaucoup plus soluble dans le benzène que la dypnopinacone, était ensuite facile.

Tous ces déboires me paraissent dus à une circonstance physique, à savoir la solidification plus ou moins rapide de la masse. Lorsque la trituration du mélange de dypnone avec la potasse alcoolique amenait la prise assez rapide de la masse, nous pouvions être certain de la réussite de l'opération. Le contraire aussi était vrai et il est probable que lorsque la masse reste fluide, la potasse continue son action sur la dypnopinacone et notamment pour la déshydrater en al-dypnopinacoline ou la scinder en $C^{25}H^{22}$.

Il est donc possible que l'on ait obtenu de la dypnopinacone par mélange de poids égaux de potasse alcoolique et de dypnone; mais, d'après notre interprétation, ce serait un cas fortuit dû à des circonstances physiques

(1) Lorsque, il y a quelque 20 ans, nous préparions la dypnopinacone par l'action du zinc-éthyle, nous avons également été réduits à ne faire cette opération qu'en été.

non précisées qui ont provoqué la prise rapide de la masse.

Pour arriver à cette prise rapide nous nous sommes rappelé l'insuccès de la préparation de l'al-dypnopinacoline avec la potasse, insuccès qui concorde avec la fluidité de la masse. Nous nous sommes alors adressé avec plein succès à l'alcoolate de sodium.

L'alcoolate de sodium soigneusement préparé est séché finalement pendant 2 heures dans le vide à 180°. Le produit est d'une blancheur parfaite, en poudre fine; on l'utilise fraîchement préparé. 6^g sont placés dans un grand mortier; on pèse 300^g de dypnone, on en verse un peu sur l'alcoolate en triturant de manière à faire une pâte; on verse ensuite le reste du liquide en mélangeant aussi bien que possible.

Opération 1. — De deux opérations exécutées en même temps avec le même alcoolate et la même dypnone, l'une a donné une masse blanche comme effleurie, l'autre une masse ressemblant à la colophane. Après 15 jours, ces deux opérations ont été pulvérisées et lavées deux fois par 500^g d'alcool. La première a fourni 280^g de produit essoré et sec, la seconde 235^g. Le mode de trituration nous semble donc le seul facteur qui ait ici modifié le rendement; nous avons cependant porté notre attention à opérer de la même manière.

Opération 2. — Antérieurement, avant que je m'inquiète beaucoup d'employer de l'alcoolate fraîchement préparé, j'opérais sur 1^g d'alcoolate, y faisant agir 50^g de dypnone dans une capsule en tôle émaillée; on faisait six opérations semblables et on les plaçait dans un exsiccateur pendant 15 jours. Pour chaque série, on employait, à cause des erreurs de pesée, environ 305^g à 310^g de dypnone. La masse pulvérisée et lavée comme ci-dessus avait, dans une série d'opérations successives, les poids suivants : 1^o 260^g; 2^o 275^g; 3^o 295^g; 4^o 310^g; 5^o 245^g; 6^o 257^g;

7^o 262^g. Le rendement 3^o et 4^o est significatif : dans certaines conditions à déterminer, la dypnone est susceptible de se polymériser quantitativement en dypnopinaone (ou homodypnopinaone).

Opération 3. — Les rapports très délicats entre la dypnopinaone et l'homodypnopinaone sont une des causes qui rendent difficile la mise au point de cette préparation. Mais ce n'est probablement pas la seule difficulté. Trois opérations de 6^g d'alcoolate et 300^g de dypnone exécutées dans les conditions que je croyais les meilleures en même temps avec les mêmes produits ont donné respectivement 241^g, 241^g, 246^g. Les alcools de lavage évaporés à siccité au bain-marie donnent une masse pâteuse à froid qui a l'odeur d'acétophénone. Désespérant de la faire cristalliser je l'ai traitée par la soude caustique; elle m'a fourni 87^g d'al-dypnopinacoline cristallisée. Par suite du mélange defectueux de l'alcoolate avec la dypnone, une partie de celle-ci s'hydrolyserait.

Opération 4. — J'avais observé dans la préparation précédente la formation de grumeaux durs. J'ai cherché à obvier à cet inconvénient en faisant trois expériences comparatives. La première dans un mortier ayant à l'intérieur la forme d'une tête de pain de sucre renversée; j'avais cru que l'alcoolate se ramassant mieux au fond pourrait être mélangé plus intimement au liquide. Ce mélange a été en effet parfait, mais la masse s'épaississant, il est devenu impossible de la triturer à cause de la forme du mortier; le lendemain, elle avait l'apparence résineuse et, après quelques jours, elle a donné 247^g de produit lavé. Une seconde expérience a été faite dans un mortier bas et l'on a pris soin de triturer la masse sans cesser pendant 1 heure; le lendemain elle avait pris une apparence effleurie jaune blanchâtre; après quelques jours on en a retiré 277^g de produit lavé. Une troisième expérience faite le lendemain avec le même alcoolate et comme la

précédente a fourni une masse blanche légèrement jaunâtre qui a donné 280^g de produit lavé sec.

Le produit ainsi lavé par l'alcool *froid* est la dypnopinacone brute. On ne peut le purifier par cristallisation dans l'alcool qui provoque (probablement à cause de l'alcali retenu) la formation d'une forte proportion d'homodypnopinacone (1). On fait cristalliser dans le benzène (4 parties) (2); après filtration et concentration au quart on ajoute de la ligroïne; on essore, on lave à la ligroïne et l'on concentre de nouveau la solution. On obtient ainsi successivement une série de dépôts et finalement une huile que l'on transforme en al-dypnopinacoline en la faisant bouillir avec de l'alcool contenant environ 5 pour 100 de potasse.

I. — Mis en œuvre : 690^g.

Premier jet.....	545 ^g	dypnopinacone
Concentrations....	{ 53	»
	{ 30	»
	{ 18	»
Huile, par KOH....	25	al-dypnopinacoline
	<hr/> 671	

II. — Mis en œuvre : 1190^g.

Premier jet.....	902 ^g	
Concentrations...	{ 102	{ mél. de dypnopinacone et homodypnopinacone
	{ 94	
Huile, par KOH ..	40	al-dypnopinacoline

Cette action de la potasse sur le résidu huileux montre que celui-ci n'est pas constitué par de la dypnone non attaquée. Le produit cristallisé sous cette forme cristal-

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XXXII, 1896, p. 449.

(2) C'est là un excès de dissolvant, mais il est nécessaire pour favoriser la filtration encore que celle-ci soit assez lente avec cet excès.

lise très bien dans l'alcool (15 : 600). 293^g dissous dans 12 150^g (1) d'alcool ont donné :

Premiers jets.....	270 ^g	pur
Premières concentrations.....	20	»
Dernières concentrations légèrement huileuses par KOH...	4	al-dypnopinacoline

§ II. — Quelques propositions fondamentales pour établir les formules dans la famille de la dypnopinacone.

1. *La dypnopinacone est un polymère de la dypnone.* — Cette proposition s'est trouvée discutée dans un travail que j'ai publié il y a quelques années. La préparation que je viens de décrire en donne une excellente preuve. Cependant, parmi les propriétés les plus marquantes des polymères, on signale la dépolymérisation et notamment sous l'action de la chaleur. La dypnopinacone possède nettement ce caractère.

Je n'entrerais pas ici dans les détails de l'action d'une chaleur modérée sur ce bialcool, fournissant de l'homodypnopinacone et dans d'autres conditions la lutéodypnopinacoline γ . Malgré ces deux réactions, une chaleur un peu brusque appliquée à la dypnopinacone dans le vide la scinde en dypnone. On chauffe au bain métallique.

50^g de dypnopinacone pure donnent, vers 200°-250°, 35^g d'un liquide jaune clair assez épais. A une température plus élevée, il distille 12^g qui, cristallisés dans l'acide acétique, fournissent 3^g,6 de pyrodypnopinacoline et environ 0^g,6 d'admirables cristaux incolores très réfringents (fus. 134°-135°).

Une autre opération de 73^g de dypnopinacone a fourni 48^g sous 240°. On ajoute de l'acide acétique pour clarifier le liquide et on le distille une seconde fois dans le

(1) Un excès de 430^g d'alcool avait servi à laver les filtres.

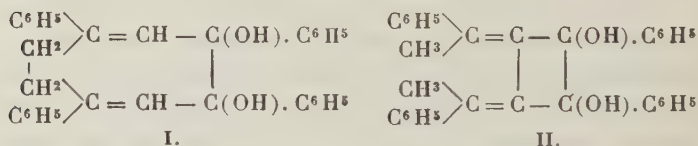
vide vers la même température. Ce produit est de la dyppone. Pour le prouver on en a préparé l'oxime en comparant l'opération faite avec de la dyppone obtenue par la méthode ordinaire.

25^g avec 16^g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 20^g d'eau, 120^g d'alcool non dénaturé, 13^g de potasse caustique, après 12 heures au bain-marie ont été précipités par l'eau. Le précipité repris par 60^g d'alcool a donné 12^g de magnifiques cristaux (fus. 126°-127°).

Avec la dyppone ordinaire, on a recueilli dans les mêmes conditions 15^g des mêmes cristaux (fus. 128°).

La distillation de la dyppopinacone dépolymérise donc celle-ci en fournissant des rendements de 70 pour 100 en dyppone.

La dyppone $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \rangle \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ se polymérise donc en donnant une pinacone, $\text{C}^{12}\text{H}^{28}\text{O}^2$. Ce phénomène peut se concevoir de deux manières :



Entre ces deux formules, l'expérience nous permet d'opter sans hésiter pour la première. Nous allons nous attacher à le prouver.

La dyppopinacone (cristaux blancs en aiguilles, fus. 162°), traitée par 10 parties d'acide acétique glacial, donne, en rendements théoriques, un produit en magnifiques cristaux jaune serin, la lutéo-dyppopinacoline α . Rappelons en passant que celle-ci, traitée en solution acétique par des traces d'acide bromhydrique, fournit en quantité théorique un nouvel isomère, la lutéo-dyppopinacoline β . Il existe aussi la lutéo-dyppopinacoline γ .

La dyppopinacone, traitée par la potasse alcoolique à 3 pour 100, se déshydrate d'une autre manière, four-

nissant le rendement théorique d'un produit que j'ai appelé l'*albo-dypnopinacoline*.

D'autre part, la dypnopinacone s'isomérise très facilement en homodypnopinacones (α et β) qui se déshydratent en homodypnopinacolines, laquelle possède avec l'al-dypnopinacoline d'intéressantes relations d'isomérisations inverses. De même l'homodypnopinacone retourne avec une facilité extrême à la dypnopinacone.

Enfin l'action des rayons solaires sur l'albo-dypnopinacoline donne naissance aux photodypnopinacolines α et β , que les alcalis isomérisent en photodypnopinacoline γ et (par énoisation) en photodypnopinacoline δ .

Ces nombreuses isomérisations trouvent leur explication dans la formule I qui constitue une chaîne hydroaromatique en C⁸. Le déplacement des hydroxyles et des phényles peuvent, sur le papier tout au moins, fournir un nombre considérable d'isomères. Nous nous attacherons à y trouver, pour chacun de nos produits, une constitution qui réponde à ses principales propriétés et à ses relations les plus marquantes.

Pour l'instant nous bornerons nos recherches à la lutéo-dypnopinacoline et à l'albo-dypnopinacoline.

2. *L'albo-dypnopinacoline est le produit normal de déshydratation de la dypnopinacone.* — A l'origine de mes recherches, imbu des idées que j'ai rappelées plus haut, j'avais pensé que le produit de déshydratation alcaline de la dypnopinacone était un produit d'isomérisation. Je l'avais appelé isodypnopinacoline α . Au contraire, les méthodes de préparation que je viens de décrire nous apprennent que la dypnopinacone et l'albo-dypnopinacoline se font par une action plus ou moins profonde d'un même réactif, la soude caustique. Dès lors, n'est-il pas plus rationnel de les assimiler plutôt que de considérer comme je l'avais fait arbitrairement la lutéo-dypnopinacoline comme le produit normal de déshydratation de la dypnopinacone?

Les rapports de la dypnopinacone avec l'homodypnopinacone, de l'albo dypnopinacoline avec l'homodypnopinacoline me paraissent également significatifs en ce sens. J'ai fait voir antérieurement combien ces deux pinacones sont facilement et inversement isomérisables. Je donnerai ultérieurement d'autres renseignements à cet égard. Or, les mêmes rapports existent entre les deux produits de déshydratation de ces deux pinacones : l'homodypnopinacoline, produit de déshydratation acétique de l'homodypnopinacone, se transforme aisément en albo-dypnopinacoline; la transformation inverse est également réalisable par plusieurs réactifs.

Et si la parenté qui existe entre ces deux pinacones persiste entre leurs produits de déshydratation, n'est-il pas logique de conclure que ces derniers ont conservé le type des pinacones dont chacun dérive et partant de regarder l'albo-dypnopinacoline comme dérivée normalement de la dypnopinacone.

Cette conclusion semble d'autant plus légitime que M. Terlinck cite avoir réhydraté l'homodypnopinacoline en homodypnopinacone ⁽¹⁾. Nous avons réalisé la réhydratation de l'al-dypnopinacoline en dypnopinacone, sans être cependant parvenu jusqu'aujourd'hui à reproduire ce phénomène instructif ⁽²⁾.

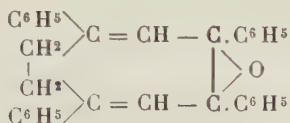
Aucune relation de ce genre n'a pu être observée avec la lutéo-dypnopinacoline que j'avais considérée antérieurement comme dérivé normal de la dypnopinacone. Dans mes nouvelles conclusions, la lutéo-dypnopinacone serait donc à trouver.

3. Les principales propriétés de l'albo-dypnopinacoline sont d'accord avec la formule dérivée normalement de la

⁽¹⁾ *Bull. Acad. Belg. : Cl. des Sciences*, 1904, p. 1062 (au bas).

⁽²⁾ Dans l'action de brome sur l'albo-dypnopinacoline, nous avons obtenu dans une seule expérience des *traces* de dypnopiracone.

dypnopinacone



1° Soumise à l'action des oxydants, notamment du brome (1^{mol}), elle perd H² et donne, avec des rendements élevés, C³²H²⁴O.

2° La déshydro-al-dypnopinacoline ainsi obtenue, soumise à une nouvelle bromuration, donne C³²H²³Br O.

3° La déshydratation par H²SO⁴ ou l'acide bromhydrique acétique donne, avec des rendements très élevés C³²H³⁴, l'al-dypnopinacolène.

4° Le carbure donne aisément un bromure C³²H²³Br correspondant à un dérivé hydroxylé qui, selon toutes les propriétés observées, est tertiaire (1).

Nous publierons ultérieurement les données que nous avons réunies sur les réactions 1° et 2°. Les quatre ordres de faits que nous venons de rappeler sont incompatibles avec l'existence de CH³ dans la dypnopinacone; ils concordent avec les propriétés d'une chaîne cyclique en C⁸ bihydrée.

4. *La lutéo-dypnopinacoline a une constitution voisine de celle de l'al-dypnopinacoline.* — Les quatre points que nous venons de signaler au sujet de l'al-dypnopinacoline se reflètent exactement dans l'histoire de la lutéo-dypnopinacoline : formation également aisée de : 1° déshydro-l-dypnopinacoline C³²H²⁴O; 2° C³²H²³Br O; 3° C³²H²⁴; produits d'ailleurs nettement différents et non susceptibles, jusqu'aujourd'hui, de s'isomériser en les précédents.

Ce parallélisme permet de rejeter la supposition que l'un des deux pourrait être le résultat d'une transposition

(1) *Thèses de Chimie*, etc., fasc. 2, par M. da Costa. Gand, 1911.

pinacolique. Nous devons chercher la raison de leur isomérisation dans le déplacement soit des phényles, soit des hydrogènes, soit de l'oxygène.

Ajoutons que cette remarque s'applique également aux *l*-dypnopinacolines β et γ , puisqu'en réalité l'action du brome ou de l'acide sulfurique sur le dérivé α équivaut à la même réaction exécutée sur les dérivés β ou γ correspondants. L'action des acides minéraux, provoquant si aisément la transposition pinacolique de la benzo-pinacolone α , ne se manifeste donc pas ici dans le même sens.

Il nous suffira d'avoir signalé la parenté entre l'al-dypnopinacolone et les lutéo. Nous préciserons dans un Mémoire ultérieur les faits de cette parenté. Nous ne ferons actuellement aucune hypothèse pour expliquer l'isomérisation entre ces trois dérivés, car nous espérons que l'histoire de l'homodypnopinacolone dont nous poursuivons l'étude en ce moment nous fournira quelques arguments précis qui aideront à circonscrire le problème.

§ III. — La mérodypnopinacolone et les mérodypnopinacolènes.

L'une des réactions les plus importantes des pinacolones est ce qu'on pourrait appeler la *scission pinacolique*. Tous les dérivés de la benzopinacolone par exemple se scindent par les alcalis plus ou moins concentrés en acide benzoïque et triphénylméthane et nous nous représentons, d'une manière très naturelle, cette scission sur la pinacolone cétonisée.

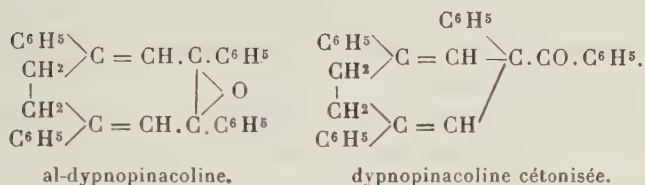
Cette scission pinacolique s'applique aux dypnopinacolones et aux dypnopinacolines dont nous avons à nous occuper aujourd'hui. Elle fournit uniquement de l'acide benzoïque



Nous avons vu plus haut comment on peut la réaliser

avec l'acétophénone, elle se fait aussi bien avec la dypnopinacone, les homodypnopinacones, l'al-dypnopinacoline, l'homodypnopinacoline; elle est plus difficile avec les lutéo-dypnopinacolines.

La potasse alcoolique diluée déshydrate la dypnopinacone en al-dypnopinacoline; le même [réactif plus concentré] provoque la scission pinacolique. Nous savons que nous ne sommes pas autorisés par cela à voir dans l'al-dypnopinacoline un acheminement vers cette scission, ni à lui attribuer une formule cétonisée ⁽¹⁾. Cette cétonisation devrait être représentée de la manière suivante :

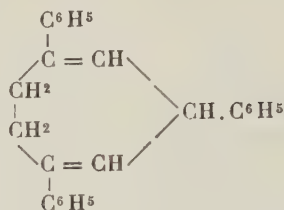


Hâtons-nous de dire qu'aucune des dypnopinacolines que nous avons isolées ne paraît jusqu'aujourd'hui répondre à cette formule. Les réactions que nous avons rappelées dans cette Note suffisent à l'éloigner pour les albo- et lutéo-dypnopinacolines. Nous examinerons ultérieurement les autres dypnopinacolines à cet égard.

Cependant cette formule cétonisée, même si elle ne se trouve pas réalisée, n'en doit pas moins être invoquée, par analogie avec ce que nous observons dans les scissions pinacoliques connues : en admettant que nous ne connaissons pas la benzopinacoline β , nous devrions en invoquer la formule pour représenter la scission du dérivé α par les alcalis.

⁽¹⁾ La benzopinacoline α (oxyde) ne subit la scission pinacolique qu'avec une assez grande difficulté. Rien ne nous autorise, sinon la théorie, à admettre que ce dérivé se transforme en benzopinacoline β (cétone) avant de subir la scission. Cette preuve est vraisemblablement impossible à fournir puisque le dérivé β se scinde très aisément.

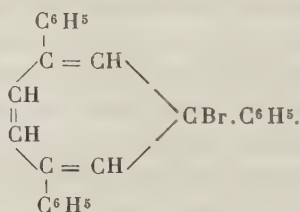
Dans ces conditions nous arrivons, pour $C^{25}H^{22}$, à la formule suivante :



Ce serait donc, du tropilidène de M. Willstaeter, le dérivé bihydré et triphénylé. Appelant d'une manière tout à fait conventionnelle mérodypnopinacolène le triphényltropilidène, le carbure $C^{25}H^{22}$ devient le dihydro-mérodypnopinacolène.

Les propriétés de ce carbure et de ses dérivés concordent avec la formule de constitution que nous venons de proposer. Cette concordance est d'autant plus significative que l'étude de ces produits a été faite sans aucune idée théorique préconçue.

La bromuration de $C^{25}H^{22}$ n'a conduit qu'à un seul bromure le mérodypnopinacolène monobromé $C^{25}H^{19}Br$ ⁽¹⁾ dont nous pouvons nous représenter la formule comme suit :

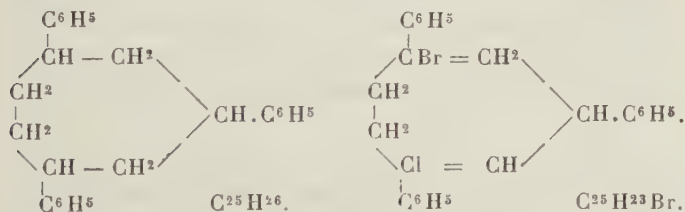


Malheureusement ce bromure est d'une désespérante stabilité. Il n'a pas été possible jusqu'aujourd'hui de le réduire et de préparer ainsi le carbure $C^{25}H^{24}$ qu'il eût été intéressant d'isoler.

(¹) *Bull. Acad. Belg.: Cl. des Sciences*, 1903, p. 745.

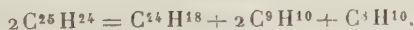
Le mérodypnopinacolène tétrahydré $C^{25}H^{24}$ se prépare aisément par hydrogénation de $C^{25}H^{22}$ (1), voire même sous l'action de la potasse alcoolique sous pression. Le carbure tétrahydré se présente sous deux formes, l'une fondant à 115° , l'autre à 145° . $C^{25}H^{24}$ subit l'action du brome en donnant directement $C^{25}H^{24}Br$ (2). Celui-ci paraît se présenter sous deux formes, mais il n'a pas été possible de le faire entrer en réaction d'une manière quelconque.

Le mérodypnopinacolène hexahydré $C^{25}H^{26}$ (3) s'obtient aisément par hydrogénation de $C^{25}H^{24}$. Sa constitution est facile à déduire de celle de $C^{25}H^{22}$ et, s'il en existe réellement, deux formes, il y aurait lieu de rechercher la nature de cette isomérisie. Quoi qu'il en soit, $C^{25}H^{26}$ donne directement, d'après M. Lams (4), un bromure $C^{25}H^{23}Br$, lequel, sous l'action de la chaleur, se scinde en $C^{25}H^{22} + HBr$:



Maintenant que la constitution des carbures $C^{25}H^{22}$, $C^{25}H^{24}$ et $C^{25}H^{26}$ se trouve formulée sur le papier, l'étrangeté du phénomène de la synthèse du benzène est de nature à nous frapper plus encore.

Rappelons que la scission de $C^{25}H^{24}$ est représentée par l'équation



Celle-ci, établie d'abord sur un simple dosage de triphé-

(1) *Bull. Acad. Belg.*, 3^e série, t. XXII, 1891, p. 496; *Ibid.*, t. XXIX, 1895, p. 861; *Ibid.*, *Cl. des Sciences*, 1903, p. 741.

(2) *Thèses de Chimie* (exécutées sous la direction de M. Delacre), fasc. 3 (J. Lams), Gand, 1911, p. 9.

(3) *Bull. Acad. Belg. : Cl. des Sciences*, 1903, p. 747.

(4) *Thèses de Chimie*, etc., fasc. 3 (J. Lams), p. 13.

nylbenzène, a été ensuite confirmée par M. Lams ⁽¹⁾, qui a, par des méthodes diverses, exécuté une série de dosages tant de l'éthylbenzène que de l'allylbenzène.

Le même expérimentateur a déterminé comparative-ment la production de triphénylbenzène dans la réaction pyrogénée des trois carbures. Voici les chiffres :

	Triphénylbenzène pour 100.
$C^{25}H^{22}$	84
$C^{25}H^{24}$	47
$C^{25}H^{26}$	62

Nous comptons faire ultérieurement l'étude des produits volatils de $C^{25}H^{26}$ et de $C^{25}H^{22}$.

A la famille du mérodypnopinacolène se rattachent deux produits curieux que j'ai appelés, d'une manière tout à fait arbitraire et sans vouloir en aucune façon préjuger de leur nature ni même de leurs fonctions, mérodypnopinacone $C^{25}H^{20}O^2$ et mérodypnopinacoline $C^{25}H^{18}O$.

Préparation de la mérodypnopinacone. — On aligne une série de 10 becherglas de 100^{cm}³ et l'on introduit dans chacun d'eux 50^g d'acide sulfurique à 66°. On pèse 10 portions de 5^g de dypnopinacone. On introduit à tour de rôle dans chacun des vases de Berlin un peu de portions pesées de dypnopinacone. L'acide se colore en rouge intense. Lorsque tout est introduit, on attend un quart d'heure en remuant de temps en temps avec un agitateur la masse brun rouge semi-solide.

On transvase ensuite dans un matras de 5^l contenant 1^l d'eau et 100^g d'acide acétique. D'autre part, dans un grand becher de forme basse, on chauffe un mélange de 500^{cm}³ d'eau et 100^g d'acide acétique; on y lave les petits vases de Berlin. Le liquide de lavage est versé dans le grand matras, on abandonne au repos jusqu'au lende-

(¹) *Thèses de Chimie*, etc., fasc. 3.

main le mélange qui a pris une belle couleur jaune d'or. On y introduit alors goutte à goutte un mélange 900cm^3 d'ammoniaque et 900cm^3 d'eau en agitant de temps en temps. Cette addition dure 1 jour et demi. La masse se décolore peu à peu en brunissant d'abord au contact de l'alcali. On chauffe au bain-marie la solution qui a conservé l'odeur d'acide acétique, on la laisse refroidir, on filtre pour recueillir le précipité qu'on lave à l'eau et qu'on sèche à la température ordinaire.

Le précipité pesant généralement 50^g est dissous dans 350^g d'alcool à 94° , on filtre à chaud et on laisse cristalliser. On recueille le produit sur un filtre et on lave à l'alcool froid les cristaux principalement formés de mérodypnopacone (moyenne 30^g à 35^g).

La solution alcoolique concentrée, puis distillée dans le vide, donne sous 210° en moyenne 10^g de dibenzyle (51^g pour cinq opérations).

La mérodypnopacone brute contient toujours une certaine proportion de mérodypnopinacoline dont il est facile de la séparer.

Exemple : 115^g dans 450^g benzène, on filtre à chaud et l'on ajoute sans agiter 250^g ligroïne :

Premier dépôt.....	56^g	A
Concentration $\frac{1}{10}$	39	B
Évaporation.....	} 12	C
		2 D

Le produit D, cristallisé deux fois dans l'alcool, a donné an. I; le produit C, cristallisé une fois dans l'alcool, a donné an. II; B, recristallisé dans l'alcool, a donné an. III.

B, recristallisé dans la benzine et ligroïne, a donné an. IV (B').

A, recristallisé dans l'alcool, a donné an. V.

65^g des produits A et B' dissous dans 200^g de benzène

et précipités par 100^{cm}³ de ligroïne ont donné :

	Premier dépôt.....	50 ^g				
	Concentration (recrist. dans alc.).....	8				
	Évaporation (recrist. dans alc., an. VI).	4				
	An. I.	An. II.	An. III.	An. IV.	An. V.	An. VI.
C pour 100..	89,98	90,13	87,50	85,90	85,40	85,29
H pour 100..	5,90	6,09	5,83	6,02	6,02	5,92
	Calculé					
	pour C ²⁵ H ²⁰ O ² .			pour C ³² H ¹⁸ O.		
	85,22			89,22		
	5,68			5,38		

Préparation de la mérodypnopinacoline. — Elle est la même que celle de la mérodypnopinacone, avec cette seule différence que l'on n'ajoute pas d'acide acétique à l'eau où se fait l'hydrolyse.

Cinq opérations dissoutes à chaud, dans chacune 500^g à 600^g d'alcool ont donné respectivement 28^g, 32^g, 29^g, 35^g, et 33^g de produit cristallisé. Les solutions alcooliques mères ont donné dans le vide, vers 190°-200°, 53^g de dibenzyle, tandis que le résidu distillé sous pression ordinaire a donné :

460°.....	4 ^g
Vers 460°.....	7
Résidu.....	18

Les 7^g sont un mélange de mérodypnopinacoline et de triphénylbenzène.

Le produit cristallisé dans l'alcool est un mélange de mérodypnopinacoline et de mérodypnopinacone. Il serait facile d'en isoler la première par distillation. Il est cependant intéressant de rechercher par une autre méthode combien de mérodypnopinacone le produit brut peut contenir. Cette recherche est assez délicate :

1° Bien que le point de fusion de la mérodypnopinacoline soit à 140° et celui de la mérodypnopinacone à 120°, les

mérodypnopinacolines brutes fondent le plus souvent en dessous de 100° ;

2^o La potasse alcoolique colore la mérodypnopinacone en rouge carmin, mais la réaction est tellement sensible qu'il est difficile d'obtenir, sans recourir à la distillation, une mérodypnopinacoline qui ne se colore pas par ce réactif;

3^o L'acide sulfurique, étendu de son volume d'eau, dissout à chaud la mérodypnopinacoline et l'abandonne à froid à l'état de cristaux incolores, mais cette réaction n'est caractéristique que pour un produit presque pur.

89^g du produit brut ayant subi une cristallisation dans l'alcool ont été recristallisés dans 1200^g du même dissolvant. Il s'est déposé 58^g de cristaux de premier jet et l'on a retiré des concentrations 12^g formés principalement de mérodypnopinacone.

a. Les 58^g traités par 300^g d'acide acétique à chaud ont abandonné 29^g de cristaux grisâtres (fus. 132° - 135°). Ceux-ci se dissolvent dans l'acide sulfurique dilué (1 vol : 1 vol) en prenant une coloration jaune intense, mais qui dépose à froid des cristaux blancs; ils se colorent par la potasse alcoolique en rouge orangé.

26^g de ces 29^g, cristallisés dans la benzine-ligroïne, ont donné en premier jet 20^g (fus. 138° - $138^{\circ},5$) se colorant encore par la potasse, mais qui ont distillé dans un ballon d'Anschütz sans laisser aucun résidu en donnant une masse cristalline dure n'ayant pas l'odeur d'aldéhyde benzoïque. Celle-ci, cristallisée dans l'acide acétique, nous servira plus loin pour l'analyse de la mérodypnopinacoline.

b. La solution acétique a donné par l'eau 28^g de précipité sec; celui-ci, cristallisé deux fois dans la benzine-ligroïne, a donné 11^g (fus. 118°) (mérodypnopinacone) qui ont distillé en se décomposant sans donner de mérodypnopinacoline.

Pour compléter ces renseignements, mentionnons que

120^g de produit brut cristallisé dans l'alcool ont donné :

440°.....	10 ^g	odeur d'ald. benz.
440°-460°.....	86	
Résidu.....	28	charbon

Propriétés de la mérodypnopinacoline. — Elle se présente en aiguilles soyeuses (alcool) ou en aiguilles mates (acide acétique); elle est parfaitement blanche, fond à 140° et distille sans aucune décomposition à 460° (106^g ont donné fixe, à 460°, 94^g).

Elle se dissout dans 37 parties d'alcool bouillant, dans 370 parties d'alcool froid, dans 3 parties d'acide acétique bouillant, dans 27 parties du même dissolvant froid; elle est très soluble à chaud dans le benzène (10^g dissous dans 3^g (excès) ont déposé 6^g à froid).

Le produit dont nous avons décrit ci-dessus la purification a été cristallisé dans l'acide (fus. 140°), puis dans l'alcool (fus. 140°) et a donné les chiffres suivants à l'analyse ⁽¹⁾ :

	I.		II.
Substance	0,2929		0,3919
Eau.....	0,1506		0,1926
CO ²	0,9373		1,2604
	0,0236		0,0296
	0,0055		0,0005

	Trouvé.		Calculé
	<hr/>		pour
	I.	II.	C ²⁵ H ¹⁸ O.
C pour 100.....	89,78	89,81	89,82
H pour 100.....	5,48	5,46	5,38

La cryoscopie de ce corps conduit à des chiffres voisins du poids moléculaire correspondant à C²⁵H¹⁸O.

La mérodypnopinacoline est sans action sur tous les

(¹) Ces deux combustions et les deux suivantes ont été exécutées par M^{lle} A. de Welde, pharmacien, que je suis heureux de pouvoir remercier ici.

réactifs que nous avons utilisés dans nos recherches sur les dérivés de la dypnopinaone. La potasse alcoolique à toutes concentrations, à reflux ou sous pression, les acides minéraux, le chlorure d'acétyle, l'acide iodhydrique très concentré à 200°, l'hydroxylamine, l'amalgame de sodium ont été essayés sans aucun résultat. La distillation sur de la poudre de zinc chauffée laisse le produit inaltéré. Seul l'acide chromique en solution acétique nous a oxydé le produit, mais nous n'avons pas poursuivi cette étude.

Propriétés de la mérodypnopinaone. — Obtenue par cristallisation dans la benzine-ligroïne comme il a été dit plus haut, elle se présente en aiguilles jaunes très longues. Les aiguilles obtenues par cristallisation dans l'alcool sont plus pâles, parfois presque blanches. Elles sont très solubles dans l'acide acétique en donnant une solution jaune qui ne cristallise pas; lorsqu'on opère sur une mérodypnopinaone contenant de la mérodypnopinacoline, cette dernière se sépare souvent, mais elle ne provient pas de la déshydratation de la mérodypnopinaone.

La mérodypnopinaone fond à 120°. Elle se dissout dans 7 parties d'alcool bouillant et dans 130 parties d'alcool froid. Sa composition a été établie sur les analyses suivantes :

26^g de produit (1^{er} jet) dont nous avons décrit la préparation, cristallisés deux fois dans la benzine-ligroïne, ont donné 18^g (fus. 118°-119°). On a fait cristalliser ensuite dans l'alcool; le produit déposé (fus. 120°) a été analysé; l'alcool a donné par concentration diverses fractions fondant toutes vers 118° :

	I.	II.
Substance	0,2427	0,3914
Eau.....	0,1213	0,2264
	0,6331	1,1912
CO ²	0,1184	0,0242
	0,0066	0,0074

	Trouvé.		Calculé pour C ²⁵ H ³⁰ O ² .
	I.	II.	
C pour 100.....	85,11	85,18	85,22
H pour 100.....	5,64	5,73	5,68

La mérodygnopinacone se dissout facilement dans l'acide sulfurique : par exemple 9^g dans un mélange de 100^g d'acide à 66° et de 100^g d'eau, la solution est complète à chaud; par refroidissement le mélange se prend en une masse jaune serin. Ce dérivé sulfurique se dissout dans l'alcool et se trouve précipité de cette solution par addition d'éther. Il est peut-être semblable à celui qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur la dypnopinacone. Généralement il fond vers 240°; cristallisé dans le mélange d'alcool et d'éther, il se présente en belles paillettes jaune d'or ou jaune rouge; mais les nombreuses analyses qui en ont été faites dans les conditions les plus diverses ne présentent aucune concordance; il est probable que l'hydrolyse facile de ce ou ces dérivés sulfuriques rend les purifications illusoires.

Les acides nitrique et chlorhydrique agissent d'une manière analogue sur la mérodygnopinacone. Une solution de ce dernier corps dans le benzène, additionnée de chlorure d'acétyle, donne par le repos des aiguilles jaunes qui paraissent un produit additionnel du chlorure acide avec la mérodygnopinacone.

Par aucun moyen, nous ne sommes parvenu à transformer la mérodygnopinacone en mérodygnopinacoline, si ce n'est pas l'intermédiaire du composé sulfurique en l'hydrolysant sans acide acétique, comme il a été dit plus haut pour la préparation de ce dernier corps.

Action de la potasse. — La mérodygnopinacone prend au contact de la potasse alcoolique une belle coloration rouge carmin. 10^g de produit, chauffés pendant 3 jours à 140° avec 50^g de potasse alcoolique solidifiable, ont été dissous dans l'eau. La solution alcaline a été séparée par

filtration; elle contient de l'acide benzoïque. Le précipité cristallisé dans l'alcool a donné péniblement, à côté d'un produit secondaire dont nous n'avons pu retirer que quelques centigrammes, 1^g,85 de belles paillettes qui ont demandé pour se dissoudre à chaud 45^g d'alcool. La solution filtrée a déposé 1^g,70 de paillettes grisâtres (fus. 105°) dont l'analyse (trouvé pour 100 : C 92,7; H 6,78) indique un carbure.

Tous nos essais pour arriver à obtenir ce carbure en quantités qui eussent permis d'en faire l'étude sont restés sans résultats. La même opération que nous venons de décrire, exécutée sur 50^g de mérotypnopinacone, a donné 24^g d'acide benzoïque. Le précipité, séparé par filtration de la solution aqueuse, a donné par cristallisation dans l'alcool 3^g,1 de produit. Celui-ci, recristallisé dans 80^g d'alcool, a donné 2^g de belles paillettes. Les solutions alcooliques n'ont donné que des résines par concentrations; nous avons vainement cherché à en retirer des produits cristallisés par distillation dans le vide.

50^g de mérotypnopinacone ont été chauffés pendant 3 jours à 160° dans un grand creuset en fer au bain d'huile avec 200^g de potasse caustique. On a retiré 22^g d'acide benzoïque.

Action du zinc-éthyle. — 3^g sur 10^g de zinc-éthyle, action vive à froid avec coloration rouge. On chauffe 2 jours au bain-marie. On retire avec difficulté un produit qui cristallise de l'alcool en magnifiques aiguilles (fus. 112°) ne se colorant pas au contact de l'acide sulfurique et dont la composition (trouvé pour 100 : C 94,31; H 6,83) est celle d'un hydrocarbure.

Distillation. — La distillation de la mérotypnopinacone, exécutée dans le vide au bain métallique, a donné, pour 30^g, 5^g d'un mélange contenant de l'acide benzoïque, vers 180° un liquide très épais contenant des cristaux, vers 250°-300° un liquide mobile. Le résidu de brai pesait 16^g.

Réduction. — L'action de l'amalgame de sodium sur la mérodypnopinacone donne une huile soluble dans l'alcool chaud et qui se précipite à froid. Nous n'avons pu en retirer des cristaux ni directement, ni par distillation dans le vide.

On voit que l'étude analytique de la mérodypnopinacone et de la mérodypnopinacoline ne présente guère pour l'instant de résultats positifs. Le fait le plus intéressant nous paraît la formation de 50 pour 100 d'acide benzoïque par l'action de la potasse sur la mérodypnopinacone.

Cependant, il se dégage de ces recherches une conclusion, c'est que ces deux composés oxygénés ne dérivent pas du mérodypnopinacolène. Il n'est pas besoin d'insister sur l'intérêt qu'aurait présenté une telle parenté et combien il eût été instructif, pour l'étude de la synthèse graduelle du benzène, d'obtenir des composés oxygénés dérivés de dihydro-mérodypnopinacolène, $C^{25}H^{22}$, la cheville ouvrière de cette synthèse. Mais tout moyen nous fait défaut de rattacher à cet important carbure la mérodypnopinacoline. D'autre part, la formation de carbure par la potasse ou par le zinc-éthyle sur la mérodypnopinacone est une opération si difficile que nous n'avons pu espérer faire l'étude même sommaire de ces carbures.

D'ailleurs, bien que les deux produits oxygénés que nous avons décrits soient à l'étage C^{25} , ils ne sont pas le résultat d'une scission pinacolique comme le carbure $C^{25}H^{22}$.

Pour ce dernier, tout nous permet de croire qu'il provient du départ de C^6H^5CO —, comme nous le représente d'une manière très suggestive la formule de la benzopinacoline β . Ici, au contraire, c'est le radical $C^6H^5CH^2$ — qui se sépare et il nous paraît bien difficile de regarder celui-ci comme dérivant du même radical benzoïle qui se scinde dans la préparation du mérodypnopinacolène bihydré.

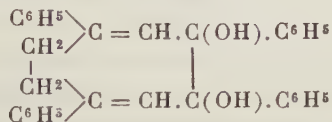
Au contraire il nous semble plus rationnel d'admettre que le radical benzyle provient de la scission des deux chaînons —CH²—CH², l'oxygène de la dypnopinaone étant d'ailleurs modifié, puisque rien ne permet d'admettre qu'il y ait dans la mérodypnopinaone deux hydroxyles voisins, ni même qu'elle contienne deux hydroxyles.

Les renseignements que nous avons donnés, notamment en ce qui concerne la quantité de dibenzyle formée, nous permettent d'admettre que chaque molécule de dypnopinaone abandonne un radical benzyle, en sorte que la scission pourrait théoriquement être représentée par l'équation



Celle-ci, pour 50^g de dypnopinaone, prévoit la formation de 10^g de dibenzyle.

Si maintenant nous nous représentons la formule de la dypnopinaone



si nous imaginons le départ de C⁶H⁵CH², nous voyons que les deux atomes d'oxygène que contient la molécule, dans une situation au sujet de laquelle nous ne voulons faire aucune hypothèse, sont susceptibles de donner naissance au radical benzoïle. Deux radicaux de ce genre pourraient donc se former. Ces deux radicaux 2C⁶H⁵CO représentent un poids moléculaire de 170. Or la mérodypnopinaone (M. 352) a donné expérimentalement par la potasse bien près de 50 pour 100 d'acide benzoïque, et il n'est pas surprenant que le carbure restant ne se purifie qu'avec grande difficulté.

D'ailleurs, si, comme nous croyons en avoir donné les plus sérieuses présomptions, l'al-dypnopinacoline est le dérivé de déshydratation normale de la dypnopinaone,

il est certain que la mérodypnopinacone ne dérive pas de la dypnopinacone, mais bien de la lutéo-dypnopinacoline. En effet, l'al-dypnopinacoline est sans action sensible sur l'acide sulfurique; il y a bien une légère coloration au contact, mais tous nos essais pour réaliser une scission du genre de celle donnant naissance à la mérodypnopinacone sont restés sans aucun résultat. Au contraire, les réactions que nous avons décrites se font presque aussi bien si l'on fait agir sur l'acide sulfurique la lutéo-dypnopinacoline au lieu de la dypnopinacone.

Si donc, comme tout nous le fait prévoir, il s'opère une isomérisation dans la déshydratation acétique de la dypnopinacone, il faudra en tenir compte pour concevoir la formule rationnelle des deux dérivés oxygénés que nous avons décrits dans ce Chapitre.

De plus, contrairement à ce que l'on pourrait admettre au premier abord, la mérodypnopinacone dérive de la lutéo-dypnopinacoline α et non pas de la lutéo-dypnopinacoline β .

Lorsqu'on déshydrate ces deux dernières pinacolines par l'acide chlorhydrique, ou par l'acide acétique-bromhydrique, ou par l'acide acétique-sulfurique, on obtient un même pinacolène. Lorsqu'on fait agir sur elles l'acide nitrique ou le brome, on obtient la même déshydro-*l*-dypnopinacoline.

Rien de semblable ne se fait par l'action directe de l'acide sulfurique : la lutéo-dypnopinacoline α est attaquée; son isomère β ne l'est pas.

Et ce nouvel exemple montre à quels périls sont exposées à chaque pas les déductions que nous sommes amenés à tirer de nos expériences et combien il était nécessaire, avant d'entreprendre l'étude de la constitution de la dypnopinacone et de ses dérivés, de connaître dans les grandes lignes l'histoire complète de cette famille.



SUR LES FLUORURES D'ARGENT;

PAR MM. A. GUNTZ ET A.-A. GUNTZ JUNIOR.

Le fluorure d'argent hydraté, $\text{Ag F} \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$, obtenu par Berzélius en 1824, fut étudié d'abord par Frémy, puis par Gore, qui l'ont préparé en évaporant une dissolution, dans l'acide fluorhydrique pur, d'oxyde ou de carbonate d'argent.

Marignac cependant, dans les mêmes conditions, signale seulement l'existence de l'hydrate $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{O}$, et cette contradiction se retrouve dans les expériences de Pfaundler, Moissan, Woehler, Vanino et Paula Sachs, etc., qui obtiennent l'un ou l'autre de ces hydrates.

La déshydratation dans le vide ou la calcination de ces composés donne toujours le fluorure anhydre sous forme d'une poudre jaune ou d'une masse cornée jaune plus ou moins foncée, allant jusqu'au noir, contenant toujours un peu d'argent métallique.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre méthodiquement ces expériences et d'étudier systématiquement la solubilité de Ag F dans l'eau et les solutions fluorhydriques. Les résultats de nos expériences nous ont permis d'expliquer les causes de toutes les divergences expérimentales observées jusqu'ici.

Étude de la solubilité dans l'eau du fluorure d'argent. — Nous avons d'abord dû rechercher un procédé de préparation d'une solution pure de fluorure d'argent et, après un certain nombre d'essais, nous avons toujours employé, de préférence à la méthode de Moissan, le procédé suivant, qui nous semble plus simple :

Préparation du fluorure d'argent. — On dissout, par petites portions, 300^g d'oxyde d'argent fraîchement précipité, dans de l'acide fluorhydrique pur à 30 pour 100 environ, après s'être assuré que ce dernier ne renferme pas d'acide fluosilicique et ne laisse pas de résidu sensible par évaporation.

La réaction se fait avec dégagement de chaleur; on concentre la dissolution au bain-marie dans une capsule de platine, en présence d'un excès d'oxyde d'argent, jusqu'à l'apparition à la surface d'un voile persistant brun noirâtre de fluorure anhydre impur.

La solution filtrée vers 50°, dans un entonnoir à filtration chaude en platine, est absolument limpide : Refroidie, elle abandonne des aiguilles transparentes de fluorure hydraté $\text{AgF} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce sel, séparé avec soin de ses eaux mères, est redissous dans le moins d'eau tiède possible, que l'on chauffe jusqu'à 50°. Après une nouvelle filtration à chaud, les aiguilles que l'on obtient par refroidissement peuvent, après essorage, servir à préparer une solution pure et neutre de fluorure d'argent qu'il serait impossible d'obtenir directement.

En effet, l'oxyde d'argent se dissout difficilement dans une solution concentrée de fluorure contenant moins de 1 pour 100 d'acide fluorhydrique libre et, si l'on ne fait pas attention, il est facile, dans les cristallisations ultérieures, d'avoir des eaux mères contenant de 2 à 3 pour 100 de HF. Ce fait nous paraît expliquer les résultats de MM. Marignac, Vanino et Paula Sachs, qui ont préparé, par concentration et cristallisation, du monohydrate $\text{AgF} \cdot \text{H}^2\text{O}$, sel qui ne se forme à la température ordinaire qu'en solution acide, comme nous le montrerons plus loin.

Tout récemment, MM. Vanino et Paula Sachs, revenant sur leurs précédentes expériences, confirment l'exis-

tence de $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que nous avons affirmée dans des Mémoires précédents.

La solution étendue de fluorure d'argent, préparée avec $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pur, a une réaction neutre ou faiblement alcaline. Ce fait, déjà signalé par différents expérimentateurs, peut s'expliquer par l'hydrolyse du sel, en acide HF faiblement ionisé et oxyde d'argent qui, restant dissous, réagit sur le tournesol qu'il bleuit.

Quand on concentre une solution étendue, l'oxyde d'argent peu soluble se dépose; la teneur en HF augmente au contraire et l'on finit par avoir une réaction acide. En dissolvant dans une faible quantité d'eau le fluorure hydraté pur, il se forme un léger dépôt noir, plus abondant à chaud, et qui ne se redissout pas entièrement par refroidissement.

Lorsqu'une solution très concentrée et légèrement acide, au contraire, est chauffée au-dessus de 40° , il se forme du fluorure anhydre et amorphe, dont la couleur jaune orangé tourne d'autant plus au rouge que la température est plus élevée. Ce précipité augmente avec la température, mais disparaît par refroidissement. Analysé après dessiccation dans des doubles de papier filtre, nous avons trouvé : Ag pour 100, 84,15; calculé pour AgF , 85,03 : c'est donc du fluorure d'argent anhydre.

Dans le cas d'une solution neutre, la juxtaposition des deux phénomènes précédents amène la formation d'un précipité de fluorure anhydre coloré en noir par de l'oxyde.

Les solutions concentrées de fluorure d'argent dissolvent aussi légèrement le chlorure d'argent à chaud ⁽¹⁾, mais ce composé se reprécipite entièrement à froid et par dilution.

(1) Résultat qu'on observe quand on part d'acide fluorhydrique contenant un peu d'acide chlorhydrique.

Densité des solutions. — Nous avons effectué quelques mesures de densité à 18°, par la méthode de la balance hydrostatique, de préférence aux autres méthodes plus sensibles, mais que l'attaque du verre, par les solutions de fluorure d'argent, ne permet pas d'employer.

Une petite boule creuse, en or, de 8^{mm} de diamètre, suspendue par un fil très fin de platine ($\frac{1}{10}$), sous le plateau d'une balance sensible, est pesée : 1° dans l'air; 2° dans une solution titrée de fluorure, contenue dans un petit creuset de platine.

La densité maxima que nous avons pu déterminer expérimentalement est celle d'une solution contenant 66^g,20 pour 100 de Ag F, solution qui est d'ailleurs fortement sursaturée à 18°. La densité trouvée (2,62) correspond à une solution 13,65 normal (1734^g de fluorure d'argent par litre). Kohlrausch a préparé une solution 13,5 normal. Voici nos résultats :

Concentration pour 100.	Densité.
7,20.....	1,07
29,60.....	1,38
49,20.....	1,82
56,40.....	2,09
66,20.....	2,62

Solubilité. — Les solutions de fluorure d'argent, surtout concentrées, attaquent le verre, principalement à chaud; nous avons renoncé aux vases de verre pour nos expériences et toujours employé des vases en platine, ce qui nécessite une technique un peu différente que nous allons d'abord exposer.

Nous nous sommes servis d'un thermostat d'une dizaine de litres, muni d'un régulateur à gaz sensible qui maintenait la température constante à $\frac{1}{10}$ de degré près. La température était mesurée au moyen d'un thermomètre vérifié à l'aide d'un étalon Baudin.

On place la solution de fluorure à étudier dans un petit récipient cylindrique en platine de 50^m environ, fermé par un bouchon d'ébonite percé d'un trou laissant passer la tige d'un agitateur hélicoïdal en platine.

Ce vase, supporté par une tige de platine soudée latéralement, était immergé presque complètement dans le bain et nous avons vérifié expérimentalement qu'il n'y avait pas, au bout de quelques minutes d'agitation, $\frac{1}{10}$ de degré de différence entre la température de la solution et le bain.

Pour prélever les échantillons destinés à l'analyse, nous avons utilisé une petite pipette en platine, munie à une extrémité d'un doigt de caoutchouc permettant d'aspirer dans la pipette, une quantité limitée et à peu près constante de liquide (quelques dixièmes de centimètre cube). La pipette, avant de servir, était mise à la température du bain. Aussitôt après avoir pipété, on expulsait rapidement, au moyen du tube de caoutchouc, les quelques gouttes de solution dans une nacelle de platine tarée, placée dans un étui en verre.

Lorsque les solutions étaient acides, on évitait la formation de vapeurs, par dilution de la solution dans la nacelle tarée contenant, au préalable, une petite quantité d'eau.

Nous avons effectué presque tous les dosages d'argent par la méthode de Wolhard, au sulfocyanure de potassium. Dans les conditions où nous nous sommes placés, le virage rouge est délicat à observer, car, comme l'a montré M. Recoura, le fluorure de fer et le fluosilicate de fer qui peuvent se produire par l'attaque du verre sont très peu ionisés; le fer y est aussi partiellement dissimulé et il faut ajouter un excès considérable de sulfate de fer et d'acide nitrique pour obtenir un virage net.

Dans le cas de solutions acides de fluorure d'argent, nous avons titré au préalable, sur l'essai lui-même, l'acide

libre, par addition de soude $\frac{N}{5}$ exempte de carbonate, jusqu'à l'apparition du précipité d'oxyde d'argent. On obtient ainsi des nombres concordants pour la teneur en acide. L'argent était ensuite titré après addition de sulfate de fer nitrique.

Lorsque le dosage volumétrique de l'argent n'a pas besoin d'être effectué sur l'essai même, il est plus précis d'ajouter du chlorure de sodium qui précipite AgCl et donne du fluorure de sodium neutre.

Nous avons essayé de titrer l'acidité à la baryte, car le fluorure de baryum formé qui reste dissous ne gêne pas le titrage. Mais lors du titrage ultérieur de l'argent, le fluorure de baryum se précipite lorsqu'on ajoute le mélange de sulfate de fer et d'acide nitrique; en même temps, il y a entraînement de fluorure d'argent qui ne réagit plus, ou que très lentement, au sulfocyanure. Il en résulte des erreurs qui peuvent aller jusqu'à 3 à 4 pour 100.

Il est probable qu'il se forme des sels doubles, fluorures de fer et d'argent, de baryum et d'argent, où les métaux se trouvent dissimulés.

Étude par l'analyse thermique de la solubilité du fluorure d'argent (au-dessous de 0° et notamment à la température eutectique). — La solution à étudier, de concentration connue (quelques centimètres cubes), était placée dans un petit tube en platine fermé par un bouchon de liège paraffiné où passait la tige d'un thermomètre à toluène gradué en dixièmes, dont la partie en contact avec le fluorure était recouverte de plusieurs couches de collodion. Un petit agitateur, formé d'un anneau horizontal, fixé à une tige verticale, permettait d'agiter. L'ensemble était plongé dans un petit vase Dewar transparent, immergé dans un mélange réfrigérant (neige et chlorure de calcium). Par suite du retard à la cristalli-

sation, la température de cristallisation commençante n'était bien déterminée que par la courbe de réchauffement.

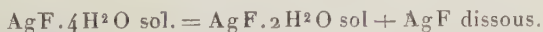
Entre 0° et $+10^{\circ}$, on mesurait la solubilité dans le thermostat en réglant la température par addition de fragments de glace; de $+10^{\circ}$ à $+18^{\circ}$, on réglait à la température voulue au moyen du régulateur à gaz, tout en faisant passer un courant constant d'eau froide dans un serpentín immergé dans le thermostat.

Nous avons exprimé les résultats obtenus en grammes de sel anhydre dissous dans 100^g du solvant, les proportions d'acide sont rapportées également à 100^g du solvant. Les avantages de cette notation sont : 1^o d'indiquer directement les poids de substance à prendre pour obtenir la solution considérée; 2^o de détailler davantage sur les courbes graphiques les parties correspondant aux fortes concentrations.

Nous avons fait de nombreuses déterminations de solubilité du fluorure d'argent à différentes températures; voici les principaux résultats qu'on peut déduire de ces mesures :

La température eutectique de $-14^{\circ},2$ correspond à une concentration de 60^g de sel pour 100 d'eau.

De $-14^{\circ},2$ à $+18^{\circ},65$, la concentration passe de 60^g à 169^g,5; la phase solide est du fluorure à 4 H²O. Ce sel n'existe plus au-dessus de $18^{\circ},65$ où se trouve le point de transition avec le fluorure à 2 H²O :



Ce point de transition est très voisin du point de fusion $+19^{\circ}$ que l'on obtiendrait en extrapolant la courbe jusqu'à la valeur qui correspond à Ag F.4 H²O, c'est-à-dire 176^g,25 pour 100 d'eau : c'est la branche AB de courbe de solubilité (*fig. 1*).

L'hydrate Ag F.4 H²O forme de très gros cristaux

en lamelles épaisses, clivables, de plusieurs centimètres de côté; il n'avait pas encore été signalé avant nos expériences, ce qui s'explique facilement par le fait qu'il faut opérer en solution neutre et à basse température.

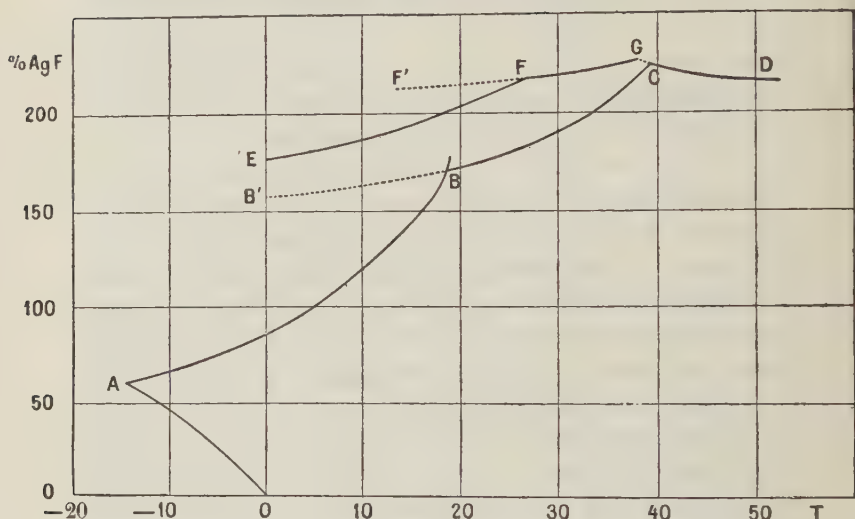


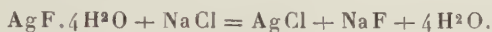
Fig. 1.

De faibles quantités d'acide, comme celles qui subsistent par dissolution de l'oxyde d'argent dans l'acide fluorhydrique, suffisent à abaisser notablement la température du point de transition, en augmentant fortement la solubilité du quadrihydrate.

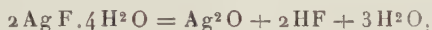
Ce sel a été analysé en dosant l'argent volumétriquement par le sulfocyanure, ou par pesée de l'argent obtenu en précipitant le chlorure d'argent qu'on réduisait en milieu alcalin par le formol.

Nous avons voulu doser également l'eau, directement, en poids. On ne peut opérer par chauffage direct, car il y a des pertes considérables d'acide fluorhydrique; nous avons tourné la difficulté de la façon suivante : les cris-

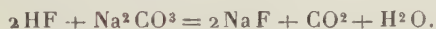
taux, séchés aussi bien que possible entre des doubles de papier filtre, sont placés dans une petite nacelle en platine, sur une couche de chlorure de sodium très fin et sec; on les recouvre ensuite d'une couche de sel fin contenant 10 pour 100 de carbonate de sodium sec. On chauffe le tout, jusqu'à 160°, dans un tube à combustion entouré d'une spirale de nickel parcourue par un courant électrique. L'eau qui se dégage, entraînée par un courant d'air sec, va se condenser dans des tubes à ponce sulfurique dont on détermine l'augmentation de poids. Il s'est fait la réaction suivante :



L'acide fluorhydrique, qui pourrait se former par la réaction



est absorbé par le carbonate de sodium qui restitue pour 2^{mol} d'acide 1^{mol} d'eau :



Il y aura donc une diminution supplémentaire de poids de la nacelle, due au dégagement de CO²; la pesée de la nacelle, avant et après l'expérience, donnera un nombre en eau légèrement trop fort.

	Analyse		Calculé pour AgF. 4 H ² O.
	n° 1.	n° 2.	
Argent.....	54,00	54,27	54,23
Eau.....	36,13	non dosé	36,20
Fluor.....	non dosé	non dosé	9,57

Ces cristaux ne sont pas déliquescents; en hiver, l'air du laboratoire est assez sec pour qu'ils s'effleurissent.

La mesure directe du point de fusion d'un cristal (contenu dans un tube fin chauffé) a donné 180,25.

La chaleur de dissolution mesurée sur 10^g de sel, dans un calorimètre de Berthelot, a été trouvée fortement négative; à + 13° :



C'est la plus forte valeur observée avec les hydrates du fluorure d'argent; c'est aussi l'hydrate dont la solubilité croît le plus rapidement avec la température : branche AB (*fig. 1*).

Au-dessus de 18°,65, la phase solide se transforme en fluorure à 2 H² O; cet hydrate a une solubilité légèrement croissante avec la température : branche BC (*fig. 1*).

	Analyse			Calculé pour AgF.2H ² O.
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	
Argent.....	65,72	65,78	66,10	66,20
Eau.....	22,42	22,64	22,52	22,10

Un peu avant 40°, à 39°,5, le fluorure anhydre apparaît, la phase solide se transforme :



La solution contient à ce nouveau point de transformation 222^g de fluorure pour 100 d'eau.

La solubilité du fluorure anhydre décroît, mais assez faiblement : branche CD (*fig. 1*).

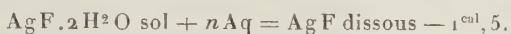
Une détermination effectuée à 108°, en remplissant le thermostat d'une solution de chlorure de calcium recouverte d'une couche d'huile de vaseline, nous a donné 205^g de fluorure pour 100 d'eau.

Donc, au delà de 40°, lorsque l'on concentre à l'air une solution de fluorure, il ne peut se déposer que du fluorure anhydre et, lorsque cette concentration est faite en présence d'argent en poudre fine, le fluorure d'argent se combine avec l'argent pour donner du sous-fluorure

Ag^2F : c'est l'explication de la préparation de ce composé.

Lorsqu'on refroidit une solution concentrée à chaud de fluorure, il cristallise du dihydrate, en aiguilles transparentes, incolores, friables et très déliquescentes qui fondent à 42° , en jaunissant brusquement, par décomposition en fluorure anhydre et solution saturée. Le point de transformation réel est à $39^\circ,5$, correspondant à une concentration de 222^g , très inférieure à celle que l'on déduirait de la fusion du dihydrate qui correspond à $352^g,7$.

La chaleur de dissolution est négative; à $+10^\circ$:



La courbe de solubilité (branche BC) (*fig. 1*) croît moins rapidement que celle du quadrihydrate.

Le fluorure anhydre que l'on obtient au-dessus de $+40^\circ$ est amorphe; sa couleur jaune orangé fonce avec la température; il reste très longtemps en suspension dans la solution.

Lorsqu'on évapore avec précaution une solution de fluorure d'argent, on obtient une solution sursaturée qui, suivant les conditions de température et d'acidité libre, laisse déposer le monohydrate $\text{AgF} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou l'hydrate $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. A ces deux hydrates correspondent deux courbes de solubilité EF et FG, situées au-dessus des précédentes, qui mettent en évidence l'état métastable de ces deux composés.

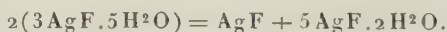
Les cristaux de ces deux hydrates sont beaucoup plus durs que ceux de $\text{AgF} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, et il est nécessaire, lorsqu'on veut les dissoudre, de les broyer au moyen d'un écraseur en platine et dans une solution déjà concentrée et neutre, car ils se décomposent lorsqu'on veut les broyer à sec.

Lorsqu'on opère ainsi avec l'hydrate $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$,

on obtient, à partir de 0° jusqu'à $38^{\circ},2$, une courbe formée de deux tronçons EF et FG : le premier, EF, entre 0° et 27° correspond à $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$; le second, FG, à l'hydrate $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

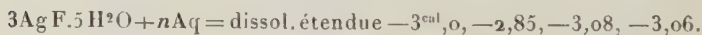
Il est particulièrement difficile d'obtenir à 0° une bonne détermination de cette solubilité, car l'agitation provoque souvent la prise en masse de la solution : il se forme des cristaux des deux hydrates $\text{Ag F} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, $\text{Ag F} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, dont le dernier est la seule forme stable à cette température. Alors que la solution saturée stable contient $87^{\circ},20$, la solution sursaturée tient 174° , c'est-à-dire presque exactement le double; cet écart considérable explique l'instabilité toute particulière des solutions saturées à 0° , pour l'hydrate $3\text{Ag F} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

Les cristaux de l'hydrate $3\text{Ag F} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ possèdent la propriété curieuse de se décomposer très rapidement lorsqu'on les touche avec du fluorure à $2\text{H}^2\text{O}$. Cette transformation est rendue visible par une belle coloration jaune, que nous expliquons par la formation de fluorures d'argent anhydre et hydraté suivant la réaction



Il pourrait cependant à basse température se former également $\text{AgF} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

Le fluorure $3\text{AgF} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ se dissout avec absorption de chaleur. Nous avons trouvé en effet, à $+14^{\circ}$,



Ces cristaux présentent également la propriété de devenir à la longue translucides et cette modification commence par le centre. A cet état, ils sont encore beaucoup plus rapidement décomposés par contact avec $\text{Ag F} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$; cette décomposition ne se produit d'ailleurs qu'avec $\text{Ag F} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Ag F} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, et non au contact de fluorure anhydre ou de monohydrate. La décomposition

est pratiquement instantanée à 25° et ne demande qu'une minute à 0°.

Lorsqu'ils sont ainsi décomposés, ces cristaux se dissolvent dans l'eau en donnant des traînées brunes abondantes qui disparaissent à leur tour comme la fumée dans l'air et qui sont probablement du fluorure anhydre. Lorsque ces cristaux ne sont pas décomposés, ils se dissolvent sans traînées appréciables; le monohydrate ne donne également que des traînées très faibles.

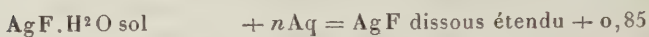
Nous avons cru un moment que ces cristaux pouvaient être un mélange de $\text{Ag F.H}^2\text{O}$ et de $\text{Ag F.2 H}^2\text{O}$ cristallisé dans le même système que $\text{Ag F.H}^2\text{O}$, mais leur composition s'est trouvée bien constante malgré des conditions variables de préparation :

Température.	Teneur.	Calculé : pour $3\text{Ag F.5H}^2\text{O}$.
0°.....	80,60	80,90
10.....	80,40	»
11.....	80,30	»
11,5.....	80,70	»
19.....	80,42	»
21.....	80,62	»
25.....	80,35	»
26.....	84,70	»
		pour $\text{Ag F.H}^2\text{O}$.
27,5.....	86,90	87,59

Au-dessus de 27°, la composition de la phase solide répond à la formule $\text{Ag F.H}^2\text{O}$. Pratiquement, déjà à 26°, il se forme par évaporation des cristaux dont la composition globale est intermédiaire.

Le monohydrate cristallise en octaèdres durs et très réfringents, du système rhombique; il a été déjà signalé par Marignac, puis par Woehler, qui indique qu'il faut opérer en solution acide, ce qui est en effet nécessaire à la température ordinaire.

La chaleur de dissolution est positive; cependant, la solubilité est légèrement croissante; cette apparente anomalie, connue déjà pour différents sels, s'explique par la chaleur de dilution de la solution concentrée qui est positive et supérieure à celle de l'hydrate; la chaleur de dissolution vraie de l'hydrate dans la solution concentrée est donc faiblement négative et égale à $-0^{\circ},14$.



La courbe de solubilité FG s'arrête en G, point de transition où le fluorure anhydre apparaît; la température est de $38^{\circ},2$ et la concentration de 223° : c'est la concentration maxima que l'on puisse obtenir.

Par refroidissement lent, on peut obtenir le prolongement FF' jusque vers 18° , si bien que, théoriquement tout au moins, nous pourrions avoir simultanément à 18° (fig. 1) une solubilité :

de 160° , correspondant à $\text{Ag F} \cdot 4 \text{ H}^2\text{O}$, branche AB;

de $168^{\circ},20$, correspondant à $\text{Ag F} \cdot 2 \text{ H}^2\text{O}$, branche BB';

de 191° , correspondant à $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2\text{O}$, branche EF;

de $210^{\circ},5$, correspondant à $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2\text{O}$, branche FF'.

Solubilité en solution acide. — Nos essais ont aussi porté sur la solubilité du fluorure d'argent, lorsqu'on introduit un nouveau facteur d'équilibre, l'acide fluorhydrique; le système a trois constituants indépendants. La pression étant fixe à une température donnée, le système est monovariant et l'on peut tracer une série de courbes isothermes représentant chacune la variation de la solubilité du fluorure, lorsqu'on fait varier la concentration d'acide.

Nous avons opéré à température constante, en ajoutant à la solution neutre des quantités croissantes d'acide

fluorhydrique concentré, saturé au préalable de AgF . L'isotherme de 0° a pu être tracé ainsi jusqu'à la teneur de 88 pour 100 de HF , en modifiant légèrement le dispositif habituel : la solution mise dans une bouteille en platine fermée par un bouchon rodé, également en platine, est plongée presque tout entière dans un grand vase de Dewar rempli de glace pilée. On agite de temps en temps

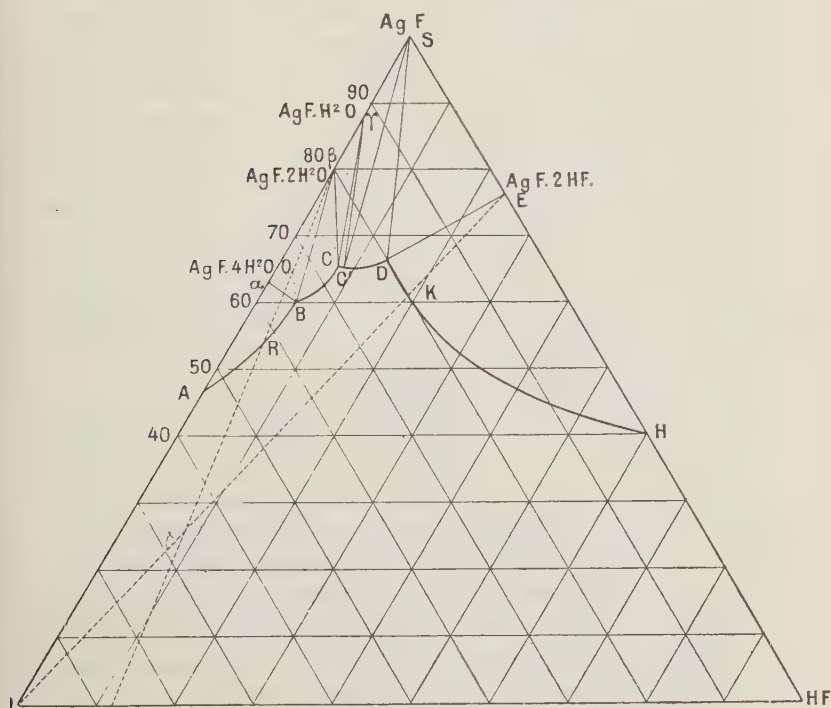


Fig. 2.

et on laisse au moins 12 heures. Nous donnons (*fig. 2*) une reproduction de cet isotherme pour lequel nous avons exceptionnellement adopté la représentation dans un triangle équilatéral; seules les phases stables ont été

étudiées à cette température. L'addition d'acide fluorhydrique à la solution neutre de $\text{Ag F} \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$ saturée à 0° , tenant 46,50 pour 100 de Ag F , a pour effet d'augmenter considérablement la solubilité suivant la courbe AB; en B (61 pour 100 Ag F ; 5,45 HF), point de transition avec le fluorure à 2^{mol} d'eau; la solubilité croît toujours par addition d'acide; en C' (65 pour 100 Ag F ; 8,41 HF), point de transition avec le fluorure $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2\text{O}$; la portion CC' qui correspondrait au monohydrate est particulièrement courte et difficile à déterminer; les dosages exacts deviennent difficiles par suite de la formation de fluorure anhydre en suspension. La courbe C' D correspond au fluorure anhydre dont la solubilité n'augmente que faiblement, en D (62,40 pour 100 Ag F , 10 pour 100 HF) point de transition avec le bifluorhydrate de fluorure $\text{Ag F} \cdot 2 \text{HF}$; à partir de ce point, la solubilité décroît. Par extrapolation de notre dernière mesure expérimentale, nous avons pu déterminer le point H qui donne la solubilité à 0° du fluorure $\text{Ag F} \cdot 2 \text{HF}$ dans l'acide anhydre, qui serait de 40 pour 100.

La détermination des phases solides correspondant à chacune de ces branches de courbe a pu être faite directement pour les sels aqueux et le fluorure anhydre, mais pour le fluorure $\text{Ag F} \cdot 2 \text{HF}$, sel nouveau et qui n'a pas été isolé jusqu'à présent, nous avons employé la méthode dite « des restes », de Schreinemackers. Elle consiste à déterminer graphiquement ou par le calcul la concentration de la phase solide au moyen de deux analyses globales de cristaux souillés d'eaux mères et correspondant à deux teneurs différentes en acide.

Les chiffres trouvés correspondent, dans le triangle équilatéral, à deux points qui sont chacun sur la droite qui réunit le point représentant la solubilité, au point représentant la phase solide. En traçant expérimentalement ces deux droites, leur point de rencontre donne la

composition de la phase solide, soit E. Nous avons ainsi obtenu un point voisin de $\text{Ag F.}_2 \text{ HF}$.

Une autre méthode peut encore être employée : lorsqu'on refroidit la solution sans y toucher, le point représentant la concentration en acide et en sel se déplace généralement et l'on montre facilement qu'il décrit une droite qui passe par le point représentant la phase solide. La méthode est en défaut s'il se produit un changement dans la phase solide et perd de sa sensibilité lorsque la concentration varie peu avec la température. Nous avons ainsi obtenu :

	Pour 100.	
	Ag F.	HF.
A 0°.....	47,80	41,50
A - 21°.....	45,60	42,70

Autre exemple :

	Pour 100.	
	Ag F.	HF.
A + 13°, 4.....	61,90	2,80
A + 21°, 5.....	63,50	2,50

$\text{Ag F.}_2 \text{ HF}$, dont nous avons mis l'existence en évidence, est un sel incolore, cristallisé en paillettes transparentes; à l'air, il fume abondamment et jaunit en donnant du fluorure anhydre.

L'examen de l'isotherme à 0° nous permet de résoudre graphiquement le problème de mélange du sel solide et d'eau ou d'acide à cette température. Lorsqu'on réunit par une droite le point z, figurant $\text{Ag F.}_4 \text{ H}^2 \text{ O}$ sur l'un des côtés, au sommet opposé qui correspond à l'acide fluorhydrique, on constate que le point de transition B se trouve légèrement en dessous : l'addition d'acide rigoureusement anhydre permettrait donc de déshydrater à 0°

$\text{Ag F.4 H}^2\text{O}$ et de le ramener au dihydrate; pratiquement, avec de l'acide concentré ordinaire à 50 pour 100, on dissoudra du fluorure en laissant l'excès inaltéré.

Pour le dihydrate, point β , selon la concentration de l'acide ajouté, on obtient des résultats différents : de 0 à 20 pour 100 de HF, le dihydrate se transformera en quadrihydrate; tant que la quantité d'acide ajouté est faible, c'est-à-dire que le point O, représentant la composition globale, est à l'intérieur du triangle $\alpha\beta\text{B}$, on obtient la solution B correspondant au point de transition et un mélange de $\text{Ag F.2 H}^2\text{O}$ et $\text{Ag F.4 H}^2\text{O}$, système invariant. Tout le dihydrate est transformé lorsque le point représentant la composition globale est sur αB . A partir de ce moment, le système redevient univariant; par de nouvelles additions d'acide étendu, la concentration de la phase liquide se déplace sur AB, au point d'intersection de αO avec AB, jusqu'en R; en R, la phase solide a disparu. De nouvelles additions d'acide étendu diluent la solution. De 20 à 50 pour 100 de concentration, l'acide employé conserve le dihydrate sans changement; on obtient les solutions de la courbe BC. De 50 à 80 pour 100, l'action a pour effet de transformer le dihydrate pur en fluorure anhydre. Au delà de 80 pour 100, une quantité suffisante d'acide peut donner Ag F.2 HF en petite quantité.

Le fluorure anhydre, suivant la concentration et la teneur de l'acide employé, peut nous donner toutes les solutions et tous les hydrates correspondants, y compris Ag F.2 HF .

Ag F.2 HF n'est pas entièrement décomposé par l'eau; le point D se trouve en effet au-dessus de la droite qui joint E au sommet opposé, correspondant à l'eau pure. Nous obtiendrions par addition d'un peu d'eau à Ag F.2 HF une solution saturée correspondant au point K et du sel inaltéré.

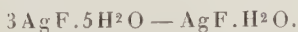
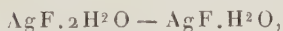
Isothermes de 14°, 24°, 32°. — Nous avons opéré au thermostat, comme en solution neutre. Nous avons été limités pour les solutions très acides par la forte tension de vapeur de l'acide fluorhydrique.

Nous nous sommes arrêtés aux concentrations correspondant au fluorure anhydre comme phase solide.

Par contre, nous avons pu étudier les branches de courbe se rapportant aux fluorures $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2 \text{ O}$ et $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$ qui se raccordent aux précédentes, pour des concentrations suffisantes en acide; la branche de courbe correspondant au monohydrate est difficile à tracer, surtout au point de transition avec le fluorure à $2 \text{ H}^2 \text{ O}$, très voisin de ceux de $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2 \text{ O}$ et $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$. Nous n'avons pu préciser ces courbes en ces points. Nous pensons que les courbes que décrivent les différents points de transition, lorsque la température varie avec la teneur en acide, se coupent mutuellement et restent très voisines.

Nous donnons (*fig. 3*) les isothermes de 0, 14, 24, 32, qui nous paraissent les plus probables d'après nos analyses et la manière dont ces solutions se comportent.

Nous y avons fait figurer en traits pointillés les lignes de transition



L'allure de ces différents isothermes n'est pas très différente : sur l'isotherme de 14°, le fluorure à $4 \text{ H}^2 \text{ O}$ augmente également de solubilité avec l'addition d'acide; le fluorure à $2 \text{ H}^2 \text{ O}$ apparaît ensuite, puis probablement le fluorure à $1 \text{ H}^2 \text{ O}$, dans une région très étroite, difficile à préciser. Le fluorure anhydre se forme ensuite et sa solubilité présente un minimum pour 27^e de HF.

La partie de courbe $\alpha_1\beta_1$, presque horizontale, se rapportant à $3\text{ AgF}.5\text{ H}_2\text{O}$, est entièrement métastable ; à 14° , le point de transition β_1 entre $3\text{ AgF}.5\text{ H}_2\text{O}$ et $\text{AgF}.\text{H}_2\text{O}$

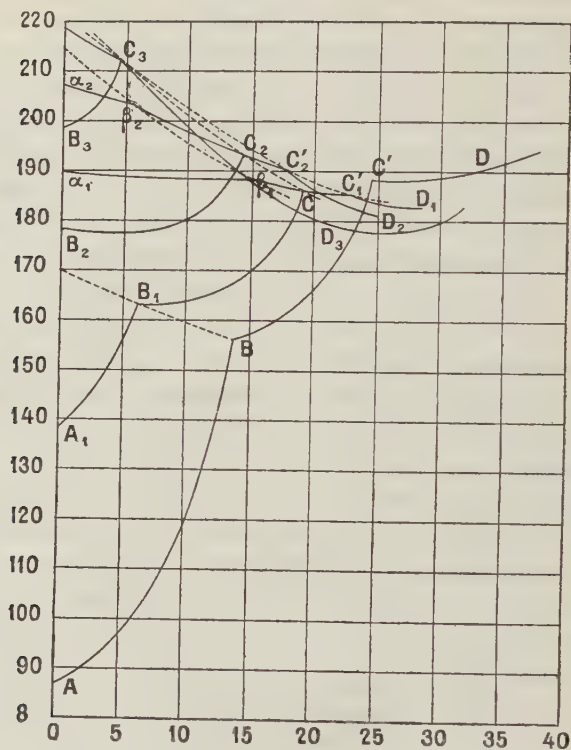


Fig. 3.

correspond à $14^{\circ}.8$ de HF, $189^{\circ}.5$ de AgF pour 100 de solvant ; à 24° , le fluorure $\text{AgF}.4\text{ H}_2\text{O}$ a disparu.

La solubilité de $\text{AgF}.2\text{ H}_2\text{O}$, légèrement croissante au début, va rapidement en augmentant ; pour une teneur de 196° de AgF et 14.40 de HF nous avons le point de transition C_2 avec $\text{AgF}.\text{H}_2\text{O}$; pratiquement, il se trouve très voisin du point de transition C'_2 de $\text{AgF}.\text{H}_2\text{O}$ avec AgF anhydre.

La solubilité du fluorure anhydre va en diminuant et présente un minimum pour 25 pour 100 de HF.

La courbe de $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2 \text{ O}$ est légèrement décroissante. Plus courte à 24° qu'à 14° , elle rencontre la courbe correspondant à $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$: les concentrations en ce point de transition sont 202^g,5 de Ag F et 6 pour 100 d'acide. A 32° , la courbe de $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2 \text{ O}$ a disparu; il ne reste que celle de $\text{Ag F} \cdot 2 \text{ H}^2 \text{ O}$, de $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$ et de Ag F anhydre, qui se rencontrent en des points très voisins, sinon au même point (système invariant).

Les résultats précédents permettent de déterminer les conditions de préparation pratique des divers hydrates de Ag F, ainsi que l'explication des échecs de nos devanciers.

Lorsqu'une solution neutre de fluorure d'argent est mise à cristalliser après avoir été amorcée par refroidissement partiel, on obtient



Une fois que les capsules et le matériel ont été mis au contact de ces hydrates, si l'on ne prend les plus grands soins pour enlever toutes traces de germes cristallins, il est impossible d'obtenir l'autre système $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$ et $3 \text{ Ag F} \cdot 5 \text{ H}^2 \text{ O}$. On obtient $\text{Ag F} \cdot \text{H}^2 \text{ O}$ bien plus facilement en solution acide.

Lorsque les solutions sont très acides, le fluorure anhydre apparaît à son tour. Ce phénomène se produit naturellement lorsqu'une solution cristallise, son titre en acide augmentant, on arrive rapidement à la cristallisation du fluorure anhydre, lequel forme une croûte brun noirâtre à la surface, si l'évaporation est trop rapidement poussée.

Les meilleures conditions expérimentales sont les suivantes : évaporer à 18° sur $\text{H}^2 \text{ SO}^4$ dans un vide de 5^{cm} à 6^{cm} de mercure; placer quelques fragments de soude

caustique au voisinage de la capsule, pour absorber les vapeurs acides et enduire les parois de l'exsiccateur d'un corps gras pour éviter l'attaque. Dans ces conditions, les solutions, même très acides, se conservent limpides; les cristaux se développent normalement sur le fond de la capsule et, lorsque l'acidité atteint 20 pour 100 du solvant, ce qui correspond à 5 pour 100 d'acide dans la solution, le fluorure anhydre, qui cristallise alors, forme de très beaux cristaux cubiques rouge rubis qui atteignent quelques millimètres de côté : il n'avait pas encore été signalé cristallisé.

	Analyse.		Calculé en Ag.
	I.	II.	
AgF.....	84,80	84,60	85,03

Nous avons mesuré les chaleurs de dissolution des fluorures d'argent, cristallisé et amorphe :

AgF cristallisé + nAq....	4 ^{cal} , 28	4 ^{cal} , 21
AgF amorphe + nAq....	4 ^{cal} , 34	4 ^{cal} , 25

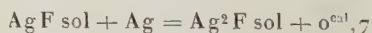
Lorsque la teneur en HF augmente, la couleur des cristaux obtenus de AgF se fonce et vire au noir.

Les résultats que nous venons d'exposer permettent d'expliquer les anciennes expériences de l'un de nous sur la formation du sous-fluorure d'argent.

En traitant ce composé par un grand excès d'eau, il se produit un dégagement de chaleur qui, d'après nos anciennes expériences, est de + 2^{cal}, 73,



nous en avons déduit pour la chaleur de formation



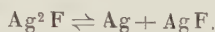
(une erreur de signe dans l'impression avait donné — 0^{cal}, 7).

Ce nombre doit être augmenté de + 0^{cal}, 85 par suite

de la nouvelle chaleur de dissolution trouvée pour $\text{AgF} + 4^{\text{cal}},25$, au lieu de $+ 3^{\text{cal}},4$ nous admettrons



Lorsqu'on fait agir sur Ag^2F une petite quantité d'eau, la décomposition s'arrête lorsque la concentration en AgF devient suffisante et la réaction est alors réversible :



Nous l'avons étudiée de la manière suivante :

Dans un vase en platine, fermé par un bouchon en ébonite et maintenu à température constante, on met de l'eau avec un excès de sous-fluorure; un agitateur à palettes maintenait l'homogénéité du liquide que l'on analyse comme dans nos expériences précédentes.

On peut remarquer d'abord que l'équilibre est très long à obtenir; il faut plus de 24 heures à 15° ; vers 60° , 2 heures suffisent.

L'équilibre inverse, Ag et solution de AgF , ne s'établit que pour des solutions suffisamment concentrées et conduit sensiblement aux mêmes limites, quoiqu'un peu supérieures, à froid, par suite de l'extrême lenteur de la réaction. Nous avons ainsi trouvé (AgF pour 100) :

Température.	Décomposition.		Combinaison.
⁰			
20.....	64,70	»	65,26
33.....	64,50	64,40	65,26
50.....	64,10	64,40	»
68.....	64,46	»	65
72.....	64,10	»	»
80.....	64,50	»	»
86.....	65,35	»	»
90.....	65,20	»	»
95.....	65,23	»	»
100.....	65,60	»	»

Si l'on examine ce Tableau, on voit que les nombres

obtenus jusqu'à 85° sont sensiblement constants (ou légèrement croissants); à partir de 85° ils augmentent et deviennent rapidement identiques au coefficient de solubilité du fluorure.

Comme, de plus, on peut remarquer qu'à une température inférieure à 83° la composition de la solution saturée de Ag F est toujours différente de celle obtenue dans la décomposition de Ag^2F en excès, par l'eau, on peut conclure que certainement le sous-fluorure d'argent est un composé défini et n'est pas un mélange d'argent et de fluorure d'argent.

Pour ne laisser aucun doute sur ce résultat, nous allons discuter les objections faites par MM. Vanino et Paula Sachs ⁽¹⁾.

Le sous-fluorure d'argent n'est pas un composé défini, parce que l'action de l'eau donne des proportions variables d'argent et de fluorure. L'expérience, cependant, nous avait donné autrefois un rapport constant et égal à 1,04. Nos résultats ont été confirmés depuis par les expériences très précises de M. Lothar Woehler et G. Rodeswald ⁽²⁾, puis celles de M. Kurt Eisenreich ⁽³⁾ : ce dernier savant a trouvé, par exemple, dans trois analyses faites sur trois préparations différentes de Ag^2F , pour ce rapport, les nombres 1,004, 1,005, 1,012, nombres conformes à la théorie et bien différents de ceux de MM. Paula Sachs et Vanino ⁽⁴⁾. La cause d'erreur provient certainement de la difficulté qu'il y a à enlever l'excès de fluorure d'argent, comme l'a montré M. Woehler, lorsqu'on opère sur quelques grammes.

⁽¹⁾ Paula SACHS et VANINO, *Zeits. f. anal. Chem.*, t. LIII, 1914, p. 154; t. L, 1911, p. 623.

⁽²⁾ Lothar WOEHLE et RODESWALD, *Zeits. anorg. Chem.*, t. LXI, 1909, p. 54. — Lothar WOEHLE, *Zeits. anorg. Chem.*, t. LXXVIII, 1912, p. 239.

⁽³⁾ Kurt EISENREICH, *Zeits. physik. Chem.*, t. LXXVI, 1911, p. 700.

⁽⁴⁾ *Loc. cit.*

MM. Paula Sachs et Vanino admettent également que si Ag^2F se forme seulement lentement à chaud, cela tient à la perte d'acide fluorhydrique qui se produit et permet la formation d'oxyde d'argent.

Pour montrer l'inexactitude de cette hypothèse, il suffit d'utiliser nos données sur la solubilité de Ag F à diverses températures, les conditions d'équilibre de Ag , Ag F et H^2O , et l'explication de la formation de Ag^2F s'en déduisant simplement.

Pour obtenir Ag^2F , il faut faire agir, sur de l'argent en poudre fin, une solution de fluorure contenant plus de 64,5 pour 100 de ce sel, à une température inférieure à 85° . Pour se trouver dans ces conditions, il faut concentrer la solution de fluorure qui n'est pas assez riche en fluorure d'argent à la température ordinaire; à partir de 28° , la solubilité serait suffisante pour que la réaction se produise, seulement elle est très lente; à partir de 40° , au contraire, elle devient plus rapide; la solubilité de Ag F allant alors en décroissant, le fluorure anhydre, qui tend à se précipiter par la concentration, se combine facilement à l'argent pour donner le sous-fluorure.

De là, également, l'explication du fait que nous avons signalé autrefois, que la formation du sous-fluorure d'argent n'a lieu qu'entre 40° et 90° .

Le mécanisme de la formation de Ag^2F est donc très simple; l'argent et Ag F se combinent en un temps fonction de la température, jusqu'à ce que la solution renferme 64,5 pour 100 d'argent; on obtient alors l'équilibre et la réaction cesse. Si, par évaporation, on concentre davantage la solution, la formation de sous-sel recommence.

A la température ordinaire, comme à chaud, on ne peut obtenir le sous-sel avec une solution contenant moins de 64,5 pour 100 de fluorure d'argent. Au contraire, si la solution contient plus de 64,5 de fluorure, on peut obtenir

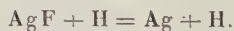
le sous-fluorure, même à la température ordinaire, comme l'expérience le vérifie, de différentes manières.

Prenons une solution de Ag F à 66 pour 100; mettons-la dans un creuset de platine fermé par un bouchon dans lequel est fixé une lame d'argent : au bout de quelques jours à 15°, la lame est recouverte de beaux cristaux de sous-fluorure d'argent. C'est le même résultat qu'on obtient en conservant les solutions sursaturées dans un creuset d'argent.

A froid, l'électrolyse de cette solution donne, en quelques minutes, à la cathode, de beaux cristaux de sous-fluorure d'argent, tandis qu'il se forme à l'anode un enduit noir de peroxyde d'argent.

Si l'on prend une solution de concentration un peu inférieure à la limite (contenant 64,1 de fluorure), l'électrolyse donne un mélange d'argent et de sous-fluorure cristallisés tous deux; à une concentration un peu moindre encore, on n'obtient que de l'argent.

Pour bien montrer que le sous-fluorure ne se forme pas à chaud, par suite de la décomposition de Ag F par l'eau, avec perte de HF , nous avons produit $\text{Ag}^2 \text{F}$ à froid en solution acide, en utilisant la propriété de l'hydrogène de réduire le fluorure d'argent avec production d'acide fluorhydrique



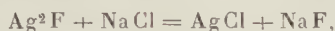
Si l'on fait agir, à froid, une solution contenant plus de 64,5 de fluorure sur de l'hydrogène, en mettant pendant plusieurs jours la capsule dans une atmosphère d'hydrogène ou en y faisant passer un courant de ce gaz, on obtient des cristaux caractéristiques jaunes de sous-fluorure et, dans cette expérience, on ne peut évidemment admettre la formation de $\text{Ag}^2 \text{O}$.

On n'obtient que de l'argent cristallisé lorsque la concentration est inférieure à la limite signalée. Du

reste, chaque fois qu'il se produit de l'argent dans une solution de fluorure contenant plus de 64,5, il y a formation de sous-fluorure. C'est ce qui explique les expériences de Vanino et Paula Sachs sur l'action de Cu, Sn, Cd, sur ces solutions.

Par contre, nous avons vérifié qu'en ajoutant du cuivre ou de l'étain dans une solution à 60 pour 100 de Ag F, il ne se précipitait que de l'argent : ceci montre bien le rôle important de la concentration.

Nous pouvons ajouter enfin, pour prouver que le sous-fluorure d'argent n'est pas un mélange d'oxyde et de fluorure d'argent comme le supposent MM. Vanino et Paula Sachs, parce que traité par une solution de NaCl, il donne une solution neutre comme l'exige la réaction



tandis qu'un mélange d'oxyde et de fluorure d'argent donne immédiatement de la soude facile à doser



D'ailleurs la constance de composition dans ces divers modes de préparation du sous-fluorure d'argent, dont nous avons préparé plus d'un kilogramme sans observer le plus petit changement dans ses propriétés nous permet de conclure que, définitivement et contrairement à l'opinion de MM. Vanino et Paula Sachs, le fluorure d'argent est un composé bien défini.

Données expérimentales.

Température.	Ag F %.	HF %.	Phase solide.
0°.....	87,50	0,40	AgF.4 H ² O
0°.....	89,40	2,60	AgF.4 H ² O
0°.....	90,80	3,10	AgF.4 H ² O
0°.....	93,80	3,97	AgF.4 H ² O

Température.	AgF %.	HF %.	Phase solide.
0			
0.....	104,50	7,05	AgF.4H ² O
0.....	118,50	9,60	AgF.4H ² O
0.....	119,25	9,70	AgF.4H ² O
0.....	153,00	13,75	AgF.4H ² O
0.....	156,00	14,00	AgF.4H ² O et 2H ² O
0.....	159,00	17,20	AgF.2H ² O
0.....	185,00	24,00	AgF.2H ² O
0.....	186,80	24,40	AgF.2H ² O
0.....	189,00	25,70	AgF
0.....	189,00	28,00	AgF
0.....	188,00	29,50	AgF
0.....	194,00	38,00	AgF
0.....	195,00	38,50	AgF
0.....	195,80	39,20	AgF
0.....	196,00	39,80	AgF
0.....	142,10	52,00	AgF.2HF
0.....	130,30	54,80	AgF.2HF
0.....	127,60	56,70	AgF.2HF
0.....	121,75	57,20	AgF.2HF
0.....	96,80	66,25	AgF.2HF
0.....	94,93	66,57	AgF.2HF
0.....	173,75	0,40	3AgF.5H ² O
0.....	174,00	3,60	3AgF.5H ² O
0,7.....	175,00	0,47	3AgF.5H ² O
1,5.....	175,00	0,40	3AgF.5H ² O
5.....	177,50	0,47	3AgF.5H ² O
10.....	146,50	7,50	AgF.4H ² O
10.....	182,20	16,75	3AgF.5H ² O?
10.....	183,00	29,80	AgF
10.....	130,25	56,00	AgF.2HF
12.....	186,50	12,00	3AgF.5H ² O
13.....	132,60	0,40	AgF.4H ² O
13,4.....	162,30	7,40	AgF.4H ² O et AgF ₂ H ² O?
14.....	137,00	0,40	AgF.4H ² O
14.....	145,00	2,60	AgF.4H ² O
14.....	159,25	5,80	AgF.4H ² O
14.....	162,00	6,40	AgF.4H ² O.AgF.2H ² O
14.....	169,50	14,50	AgF.2H ² O
14.....	176,00	17,30	AgF.2H ² O
14.....	180,50	18,50	AgF.2H ² O

Température.	AgF %.	HF %.	Phase solide.
14.....	184,50	19,00	2 H ² O
14.....	187,00	19,35	2 H ² O
14.....	196,20	20,20	AgF. 2 H ² O ?
14.....	191,50	20,70	3 AgF. 3 H ² O ?
14.....	193,00	21,50	AgF ?
14.....	189,00	25,40	AgF
14.....	186,00	27,00	AgF
14.....	188,20	28,80	AgF
14.....	196,50	38,00	AgF
14.....	197,50	40,00	AgF
14.....	201,00	42,50	AgF et AgF. 2 HF
14.....	134,50	56,40	AgF. 2 HF
14.....	163,00	0,40	AgF. 2 H ² O
14.....	162,00	4,47	AgF. 2 H ² O
14.....	161,50	5,00	AgF. 2 H ² O
14.....	162,00	5,68	AgF. 2 H ² O
14.....	190,00	0,40	3 AgF. 5 H ² O
14.....	189,50	1,20	3 AgF. 5 H ² O
14.....	189,00	8,10	3 AgF. 5 H ² O
14.....	188,75	12,60	3 AgF. 5 H ² O
14.....	188,00	13,25	3 AgF. 5 H ² O
14.....	189,80	14,80	3 AgF. 5 H ² O
14.....	189,80	14,90	3 AgF. 5 H ² O
14,2.....	147,00	2,60	AgF. 4 H ² O
14,4.....	165,00	7,25	AgF. 2 H ² O ?
14,7.....	190,75	12,70	3 AgF. 5 H ² O (non dét.)
15.....	192,00		3 AgF. 5 H ² O (non dét.)
15.....	166,00	10,90	AgF. 2 H ² O
16.....	164,25	4,01	AgF. 4 H ² O - AgF. 2 H ² O ?
16,6.....	166,50	7,10	AgF. 2 H ² O
18.....	161,00		AgF. 4 H ² O
18.....	208,00	1,45	AgF. H ² O
18.....	189,00	19,00	AgF
18,5.....	165,00	neutre	AgF. 4 H ² O
18,5.....	199,00	1,25	3 AgF. 5 H ² O
18,6.....	168,50	neutre	AgF. 4 H ² O ?
18,8.....	170,00	neutre	AgF. 4 H ² O et 2 H ² O
18,9.....	171,50	neutre	AgF. 4 H ² O ?
19.....	170,00	neutre	AgF. 2 H ² O ?
20.....	172,00	neutre	AgF. 2 H ² O

Température.	AgF %.	HF %.	Phase solide.
20..... ⁰	193,00	13,50	AgF.H ² O?
20.....	189,50	16,00	AgF
20,4.....	198,00	3,60	3AgF.5H ² O
20,4. ...	195,75	10,50	3AgF.5H ² O et AgFH ² O
20,5.....	199,00	4,90	3AgF.5H ² O
21.....	194,50	11,80	AgF.H ² O
21,5.....	173,75	6,90	AgF.2H ² O
21,5.....	202,50	neutre	3AgF.5H ² O
21,5.....	201,00	2,30	3AgF.5H ² O
21,5.....	198,90		3AgF.5H ² O—AgF.H ² O
22,5.....	175,50		AF.2H ² O
23,0.....	203,50	0,40	3AgF.5H ² O
23,0.....	177,50	2,80	AgF.2H ² O
24.....	178,00	neutre	AgF.2H ² O
24.....	178,50	1,73	AgF.2H ² O
24.....	178,00	8,10	AgF.2H ² O
24.....	178,00	3,80	AgF.2H ² O
24.....	177,65	5,42	AgF.2H ² O
24.....	179,50	10,00	AgF.2H ² O
24.....	184,50	12,60	AgF.2H ² O
24.....	185,50	12,85	AgF.2H ² O
24.....	189,50	13,40	AgF.2H ² O
24.....	190,00	13,90	AgF.2H ² O
24.....	191,50	14,30	AgF.2H ² O — AgF?
24.....	207,00	0,15	3AgF.5H ² O
24.....	206,20	1,25	3AgF.5H ² O
24.....	203,75	4,85	3AgF.5H ² O
24.....	202,50	7,90	3AgF.5H ² O
24.....	298,75	12,00	3AgF.5H ² O
24.....	198,60	12,65	3AgF.5H ² O
24.....	198,75	13,60	3AgF.5H ² O
24.....	195,50	11,70	AgF.H ² O
24.....	194,50	13,00	AgF.H ² O
24.....	190,50	17,00	AgF.H ² O
24.....	189,50	18,80	3AgF.5H ² O - AgF?
24.....	193,00	36,60	AgF
24,4.....	193,50	16,00	AgF
25.....	179,50	{ neutre, } { non dosé }	AgF.2H ² O
25.....	179,00		AgF.2H ² O

Température.	AgF %.	HF %.	Phase solide.
25.....	209,00	{ neutre, } { non dosé }	3 AgF.5 H ² O
26.....	211,50	1,40	3 AgF.5 H ² O – AgF.H ² O
27.....	214,00	{ neutre, } { non dosé }	3 AgF.5 H ² O – AgF.H ² O
28.....	214,00	1,30	AgF.H ² O
28.....	200,00	9,10	AgF?
28,5.....	215,00	{ neutre, } { non dosé }	AgF.H ² O
29,5.....	188,00	1,50	AgF
29,5.....	183,50	19,60	AgF
30.....	216,00	1,00	AgF.H ² O
30.....	199,00	10,80	non déterminée
32.....	193,00	neutre	AgF.2 H ² O
32.....	215,75	0,45	AgF.H ² O
32.....	211,75	4,70	AgF.AgF.H ² O
32.....	205,00	7,00	AgF
32.....	198,00	11,00	AgF
32.....	179,00	29,00	AgF
31,8.....	185,50	16,40	AgF
31,8.....	179,00	29,00	AgF
31,8.....	191,20	34,75	AgF
31,8.....	194,50	36,60	AgF
33.....	218,50	0,47	AgF.H ² O
33,8.....	201,50	8,15	AgF
33,8.....	197,00	9,80	AgF
35,5.....	220,00	1,00	AgF.H ² O
37.....	222,00	0,60	AgF.H ² O
39.....	223,50	non dosé	non déterminée
39,6.....	220,50	0,50	AgF.2 H ² O?
39,6.....	202,00	7,50	AgF
40.....	223,00	non dosé	AgF
40.....	200,00	8,10	AgF
40.....	196,00	9,40	AgF
40.....	183,10	16,80	AgF
41.....	221,00	{ non dosé, } { lég ^t acide }	AgF
45.....	219,00	{ non dosé, } { lég ^t acide }	AgF
47.....	218,00	{ non dosé, } { lég ^t acide }	AgF

72.....	210,50	{ non dosé, }	AgF
		{ lég ^t acide }	
100.....	207,50	0,50	AgF
108.....	205,00	non dosé	AgF

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LES CHLORHYDRATES D'AMINES PRIMAIRES;

PAR M. F. BIDEET.

INTRODUCTION.

L'objet de ce Mémoire est de démontrer que, si l'on part d'un système formé de gaz ammoniac et d'un chlorhydrate neutre d'amine primaire, la réaction est limitée par la réaction inverse et de déterminer la valeur numérique de cette limite en fonction de certaines grandeurs physiques.

Il est divisé en quatre Chapitres d'après la nature de l'amine primaire.

Chapitre I : Équilibre chimique du système : chlorhydrate d'isoamylamine inactive et gaz ammoniac.

Chapitre II : Action comparative du gaz ammoniac sur le chlorhydrate d'amylamine normale et sur le chlorhydrate d'isoamylamine inactive.

Chapitre III : Équilibre chimique du système : chlorhydrate d'éthylamine et gaz ammoniac.

Chapitre IV : Équilibre chimique du système : chlorhydrate d'éthylène-diamine et gaz ammoniac.

Le Chapitre préliminaire est consacré à l'exposé des méthodes générales et à la description des appareils qui ont été employés au cours de mes recherches.

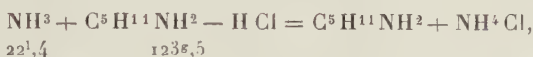
CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

MÉTHODES GÉNÉRALES ET APPAREILS.

Méthodes générales. — En vue de démontrer l'existence d'une limite et de mesurer sa valeur, j'ai suivi deux méthodes, l'une directe, l'autre inverse, qui se contrôlent l'une par l'autre.

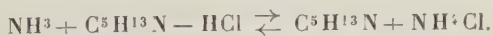
La méthode directe consiste à faire réagir du gaz ammoniac sur un excès de chlorhydrate neutre pur et anhydre.

Considérons, par exemple, le système formé de chlorhydrate d'isoamylamine et d'ammoniac :



Au lieu de mettre en présence des quantités proportionnelles à celles de l'équation précédente, j'ai pris des masses de chlorhydrate variant entre 0^g,800 et 1^g,800 pour un volume approximatif d'ammoniac de 70^{cm}³. Théoriquement, en appliquant cette équation, ce volume gazeux exige seulement 0^g,387 de chlorhydrate neutre.

La méthode inverse consiste à mettre en contact le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amine primaire liquide employés à molécules égales. Dans le choix de ce rapport équimoléculaire, j'ai été guidé par une hypothèse dont l'expérience a démontré l'inexactitude. Je supposais, en effet, que la réaction de NH^3 sur $\text{C}^5\text{H}^{13}\text{N} - \text{HCl}$ était limitée par la réaction de l'amine mise en liberté sur le chlorhydrate d'ammoniaque qui venait de prendre naissance et j'admettais l'équilibre réversible



Des essais nombreux et concordants ont renversé nettement cette hypothèse en montrant l'existence de réactions

secondaires entre l'amine déplacée par l'ammoniac et le chlorhydrate neutre de cette amine demeuré intact.

Si l'on compare les systèmes mis en jeu, dans leur état initial, pour la réaction directe et pour la réaction inverse, on peut signaler, *a priori*, deux différences. Mais ces différences, comme je vais le démontrer, ne sont qu'apparentes et s'effacent entièrement au cours du phénomène.

Dans la méthode directe, en effet, le système est formé d'un gaz (NH_3) et d'un solide (chlorhydrate d'amine), tandis que, dans la méthode inverse, il est composé d'un liquide (amine) et d'un solide (NH_4Cl). Or, la réaction inverse engendre, avec l'ammoniac libre, un nouveau solide (chlorhydrate d'amine primaire) et bientôt cette transformation est totale, car l'amine organique est entièrement combinée : on retrouve donc, à ce moment, le système formé d'un gaz et d'un solide comme dans la réaction directe. Une seconde différence serait due au rapport pondéral des composants. Dans la méthode directe, en effet, j'ai pris plusieurs molécules de chlorhydrate d'amine pour une molécule d'ammoniac, tandis que dans la méthode inverse j'ai employé le chlorhydrate d'ammoniac et l'amine organique à molécules égales. Pour ce dernier système, l'attaque de NH_4Cl par l'amine se fait rapidement, même à 0° , et met en liberté de l'ammoniac. Mais, comme j'ai éliminé ce gaz, à plusieurs reprises, au moyen de la trompe, il en résulte que la quantité du chlorhydrate d'ammoniac diminue, tandis que celle du chlorhydrate de l'amine augmente suivant le même rapport. A un moment donné, après avoir extrait du système une certaine masse de gaz, j'ai donc obtenu pour les composants un rapport du même ordre de grandeur que dans la réaction directe. Effectivement, l'expérience m'a démontré que les pressions, mesurées à température définie, sont concordantes, quelle que soit la nature du système initial.

Appareil. — L'appareil représenté ci-dessous (*fig. 1*) a servi dans toutes mes expériences.

Il se compose d'un long tube de cristal courbé à angle aigu dont le diamètre intérieur est de 9^{mm}.



Fig. 1.

La grande branche, longue environ de 95^{cm}, porte, au voisinage de la courbure, un tube latéral, muni d'un robinet à vide par lequel on pourra, à volonté, soit introduire, soit enlever du gaz ammoniac. Elle communique par un tube de caoutchouc, à paroi très résistante, long de 2^m à 2^m,50 avec un réservoir mobile plein de mercure que l'on peut déplacer verticalement devant la règle divisée. La petite branche, longue environ de 40^{cm}, contient :

1° une colonne de baryte anhydre et poreuse, maintenue entre deux tampons de coton de verre et qui assure la dessiccation du système pendant toute la durée de l'expérience; 2° un cylindre de plomb qui, par l'effet de plusieurs secousses imprimées à l'appareil, viendra briser, au moment voulu, la pointe supérieure effilée du tube-matière; 3° un tube en verre très mince, contenant un poids connu de la substance étudiée.

La petite branche est maintenue tout entière à température constante. Le volume de l'appareil ne dépasse pas 90^{cm}³. Son tube latéral, muni d'un robinet à vide, est relié d'une part avec la trompe, de l'autre avec le producteur de gaz ammoniac.

Production des températures constantes. — J'ai utilisé, aussi souvent que possible, la propriété présentée par les changements d'état physique et j'ai choisi les points fixes suivants :

Ébullition du chlorure de méthyle...	—23 ⁰
Ébullition de l'anhydride sulfureux..	— 9,5
Fusion de la glace.....	0
Fusion du bromure d'éthylène.....	+ 9,15
Fusion de l'acide acétique.....	+16,3
Ébullition du méthylal.....	43
Ébullition du chloroforme.....	61

Pour obtenir des températures intermédiaires, j'ai utilisé, quelquefois, le courant d'eau du laboratoire qui atteint son régime au bout de 1 ou 2 heures. Mais, le plus souvent, je me suis servi d'une grande masse d'eau maintenue à température sensiblement constante par un courant de vapeur à 100° qui traverse le liquide d'une façon intermittente. Afin d'éviter, autant que possible, les pertes de chaleur, le flacon contenant le liquide est enveloppé de substances mauvaises conductrices : toile d'amiante, plaques de liège, ouate en feuilles.

Mesure des pressions gazeuses. — L'instrument de mesure est constitué par une règle en bois divisée exactement en millimètres et fixée verticalement contre la muraille.

Le réservoir mobile, étant toujours en contact avec cette règle, l'observation du niveau du mercure dans ce vase se fait directement. Pour déterminer, dans la grande branche, la position du ménisque, je vise son sommet, au moyen d'une réglette en aluminium dont le bord supérieur est taillé en biseau et qui porte, en son milieu, un niveau à bulle d'air. La position de cette bulle démontre que la réglette est horizontale. Elle coïncide donc, d'un côté avec le sommet du ménisque et de l'autre avec l'une des divisions de la règle.

Les lectures, faites de cette manière, ne comportent pas une précision supérieure à $\frac{1}{200}$ et n'ont pas subi de correction.

Marche d'une expérience. — Après avoir versé dans le tube de caoutchouc et le réservoir tout le mercure nécessaire, j'ai fait le vide dans l'appareil au moyen de la trompe. Il est essentiel d'éliminer totalement les bulles d'air qui restent toujours dans le tube de caoutchouc après l'introduction du mercure.

A cet effet, la grande branche étant toujours reliée à la trompe, j'ai élevé et abaissé un grand nombre de fois le réservoir en verre et, grâce à ce mouvement alternatif, je suis parvenu à faire passer dans le tube de cristal toutes les bulles gazeuses.

Après avoir desséché l'appareil, j'ai introduit successivement, dans la petite branche, une colonne de BaO anhydre et poreuse, un cylindre de plomb, le tube-matière étiré en pointe très fine du côté de ce cylindre; enfin j'ai scellé cette petite branche au chalumeau.

Le remplissage par le gaz ammoniac a été effectué dans

toutes mes expériences d'après la méthode de Rudberg qui permet d'éliminer non seulement les dernières traces d'air, mais encore la vapeur d'eau condensée sur les parois internes du tube de cristal, ce qui est, à mon point de vue, beaucoup plus important.

Par conséquent, j'ai fait le vide dans mon appareil une dizaine de fois, au moins, et, après chaque fois, j'ai laissé rentrer lentement l'ammoniac pur et sec.

Afin d'étudier la réaction inverse, j'ai utilisé le même appareil que pour la réaction directe, mais j'ai dû modifier le mode opératoire. Il importe, en effet, de déter-

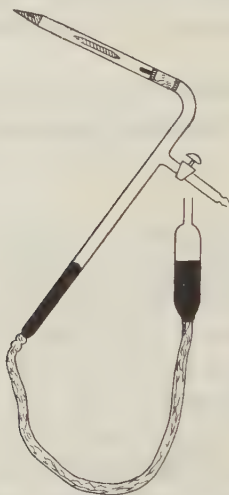


Fig. 2.

miner, à l'instant voulu, le contact entre l'amine liquide et le chlorhydrate d'ammoniaque, puis d'éliminer totalement l'air de l'appareil sous l'influence combinée du vide et du gaz ammoniac mis en liberté par la base organique. Pour atteindre ce but, j'ai introduit, dans un tube en verre mince, d'abord l'amine liquide (1^{mol}), ensuite un tampon de coton de verre qui ne touche pas ce pro-

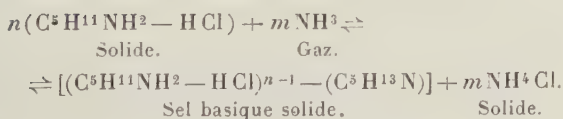
duit, enfin le chlorhydrate d'ammoniaque pur (1^{mol}). Le tube-matière ayant été scellé au chalumeau, je l'ai fait passer avec précaution dans la petite branche de l'appareil, inclinée de telle façon qu'il n'y ait pas le moindre contact entre le liquide et le solide comme le montre la figure 2.

Après avoir scellé au chalumeau l'extrémité de cette petite branche, j'ai fait le vide dans l'appareil. En faisant tourner lentement ce dernier de façon que la grande branche soit verticale, l'amine s'écoule peu à peu sur le chlorhydrate d'ammoniaque et met le gaz NH^3 en liberté. Aussitôt, j'ai brisé la pointe effilée du tube-matière par le choc du cylindre de plomb, puis, après avoir laissé dégager une petite quantité d'ammoniac, j'ai fait le vide à la trompe et j'ai répété plusieurs fois cette opération de telle sorte que l'air soit totalement éliminé.

CHAPITRE I.

CHLORHYDRATE D'ISOAMYLAMINE INACTIVE.

Équilibre chimique du système



Le système étudié est monovariant, car il comporte trois constituants indépendants et quatre phases.

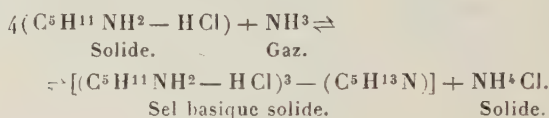
On peut considérer comme constituants indépendants : l'ammoniac, le chlorhydrate de l'amine et le chlorhydrate d'ammoniaque.

Outre la phase gazeuse constituée par l'ammoniac, on compte trois phases solides. En effet, dès que l'attaque a commencé, on se trouve en présence .

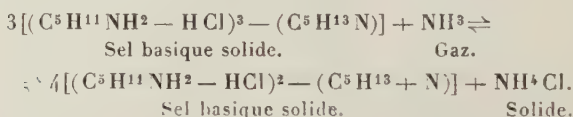
- 1° Du chlorhydrate d'ammoniaque;
- 2° D'un chlorhydrate basique de l'amine primaire;
- 3° Du chlorhydrate neutre de cette amine.

Dans la réaction directe, sous l'influence de quantités croissantes d'ammoniac, un sel basique déterminé est remplacé par un autre de même fonction dans lequel le rapport de l'amine au chlorhydrate neutre est plus grand. Il en résulte que le nombre des phases est demeuré constant dans les conditions où j'ai expérimenté. Pour le démontrer, il suffit de considérer les deux états d'équilibre qui correspondent aux deux stades consécutifs représentés par les expressions suivantes :

Premier stade :



Deuxième stade :

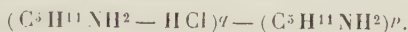


En rapprochant ces deux systèmes, on voit donc que l'addition d'ammoniac transforme le composé où le rapport de la base au chlorhydrate est égal à $\frac{1}{3}$ en un nouveau composé où ce rapport prend la valeur $\frac{1}{2}$, ce qui donne toujours trois phases solides.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — A température constante, le système monovariant formé, soit à partir de chlorhydrate d'isoamylamine et de gaz ammoniac, soit à partir de chlorhydrate d'ammoniaque et d'isoamylamine, présente autant de

tensions fixes différentes qu'il y a de chlorhydrates basiques définis d'isoamylamine.

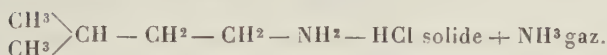
Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale



Les valeurs de $\frac{p}{q}$ déterminées par l'expérience sont exprimées par des rapports simples.

Les expériences que je vais décrire feront apparaître, à température constante, les changements brusques de pression qui permettent de conclure à la formation de ces composés définis.

Réaction directe



Préparation du chlorhydrate d'isoamylamine inactive. — Pour obtenir ce composé défini, j'ai desséché l'amine primaire sur la baryte anhydre, puis je l'ai rectifiée à 97°-98° (non corrigé). J'ai pesé, au milligramme près, une certaine quantité de base et, après l'avoir dissoute dans l'eau, je l'ai traitée très lentement par le volume théorique d'une solution titrée d'acide chlorhydrique pur. J'ai constaté, dans ces conditions, la neutralité au tournesol. En effet, ayant pris 9^g,980 d'amine pure, j'ai versé exactement 26^{cm}³,35 de liqueur acide, volume indiqué par le calcul et j'ai obtenu la neutralité au tournesol avec 26^{cm}³,40, soit un très léger excès d'acide. Ce mode de préparation, à partir de quantités définies d'amine primaire et d'acide, indique la pureté du chlorhydrate que j'ai toujours vérifié d'ailleurs par un dosage de chlore à l'état de chlorure d'argent. J'ai toujours suivi la méthode précédente pour obtenir les chlorhydrates neutres des autres amines primaires étudiés aux Chapitres suivants.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION LIMITE.

Expérience I. — J'ai mis en réaction 1^g,495 de $C^3H^{11}NH^2 - HCl$ sans ajouter aucune substance inerte pour diviser le solide. Après le remplissage de l'appareil par l'ammoniac et l'ouverture du tube-matière sous le choc du cylindre de plomb, j'ai placé la petite branche dans la glace fondante. L'équilibre, à 0°, est atteint au bout de 17 heures et correspond à la pression-limite 351^{mm}. Si l'on abaisse le réservoir à mercure de 170^{mm}, on retrouve au bout de 20 heures le même nombre. L'expérience, une fois achevée, j'ai constaté un changement notable dans l'aspect extérieur du solide.

Ce solide, à surface brillante dans son état initial, est devenu mat; il a subi un accroissement de volume marqué en s'agglomérant de place en place, mais ne présente aucune gouttelette qui soit visible même à la loupe. Il ne s'est donc pas formé d'amine libre dans la réaction.

Expérience II. — Afin de combattre l'agglomération qui s'oppose au contact entre la phase gazeuse et les phases solides, le chlorhydrate pur, pesant 0^g,803, a été mélangé au préalable avec de très petits fragments de verre bien desséchés vers 200°.

Mesurée à 0°, la tension fixe est égale à 279^{mm}, et comme cette valeur est obtenue aussi dans la réaction inverse, je me trouve donc bien en présence d'une nouvelle pression d'équilibre. Si cette conclusion est exacte, je dois, par l'introduction d'une nouvelle quantité d'ammoniac, retrouver le nombre de l'expérience précédente. Effectivement, après avoir ajouté environ 37^{cm}³ de gaz, j'ai observé, à 0°, la pression 340^{mm}. Arrivé à ce dernier point, si j'élimine une petite quantité d'ammoniac, j'observe de nouveau 278^{mm}. Enfin, ayant enlevé encore de l'ammoniac, je note une pression de 262^{mm}, nombre

important à retenir, puisqu'il est donné dans les mêmes conditions par la réaction inverse.

Expérience III. — Le poids du chlorhydrate neutre mis en jeu est égal à 0g,810. J'ai mesuré, à 0°, une tension-limite de 277^{mm} qui concorde d'une façon très satisfaisante avec celle de l'expérience II. Ayant éliminé, à deux reprises, de l'ammoniac, j'ai observé les deux valeurs 278^{mm} et 279^{mm} à la température de la glace fondante.

En résumé, les résultats de plusieurs expériences dont les conditions ne sont pas identiques, tout en restant comparables, montrent dans la réaction de $C^3H^{11}NH^2-HCl$ sur NH^3 l'existence d'une limite caractérisée par une tension définie de l'ammoniac demeuré à l'état libre.

Je vais maintenant étudier d'abord la variation de la pression-limite en fonction de la température, puis j'examinerai l'influence de la proportion d'ammoniac sur les changements brusques que la tension éprouve à température constante.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

La pression de l'ammoniac non combiné qui définit l'état d'équilibre croît avec la température comme le montrent les nombres du Tableau I exprimés en millimètres de mercure.

Tableau I.

Température.	Pression d'équilibre.
	mm
—23.....	105
— 9,5.....	202
0.....	280
7.....	340
9,15.....	356
10.....	370
16.....	442

La représentation graphique de ces résultats donne une courbe ascendante très tendue sur laquelle un petit segment est assimilable à une droite (fig. 3). Pour construire

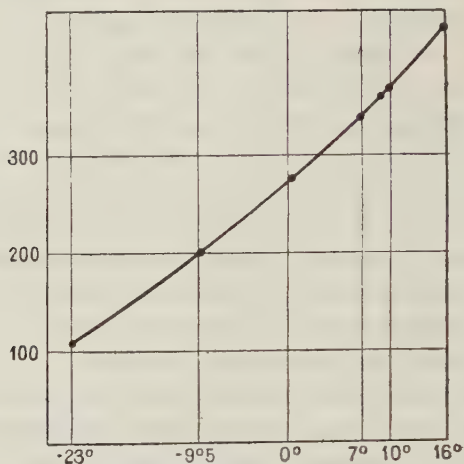


Fig. 3. — Variation de la pression avec la température.
Système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

cette courbe, j'ai porté en ordonnée la pression d'équilibre et en abscisse la température.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Si, sur un même poids de $C^5H^{11}NH^2-HCl$, on fait réagir des quantités croissantes de NH^3 , on obtient, à température constante, plusieurs pressions fixes bien distinctes.

Réciproquement, si l'on élimine du gaz avec précaution, on retrouve ces différentes pressions en même nombre et exprimées par des chiffres très voisins des précédents.

La discontinuité dans la variation des tensions gazeuses, mesurées à température constante, montre l'existence

de plusieurs composés définis; car chaque pression reste fixe pour des variations très étendues de la proportion d'ammoniac ajoutée ou enlevée à la phase gazeuse.

Détermination des diverses tensions fixes. — J'ai effectué cette mesure à quatre températures que j'ai maintenues constantes jusqu'à la réalisation de l'équilibre. A chacune de ces températures, j'ai observé ainsi trois valeurs limites trop différentes pour qu'on puisse les attribuer aux erreurs d'expérience ou aux résistances passives.

D'ailleurs, pour lever toute incertitude, il suffit de se reporter aux nombres fournis par la réaction inverse.

La concordance entre les valeurs limites constatées dans les deux réactions démontre ainsi que le phénomène étudié est caractérisé par la gradation de plusieurs équilibres réversibles nettement distincts. Si l'on élimine ou si l'on ajoute de l'ammoniac, on peut, à température

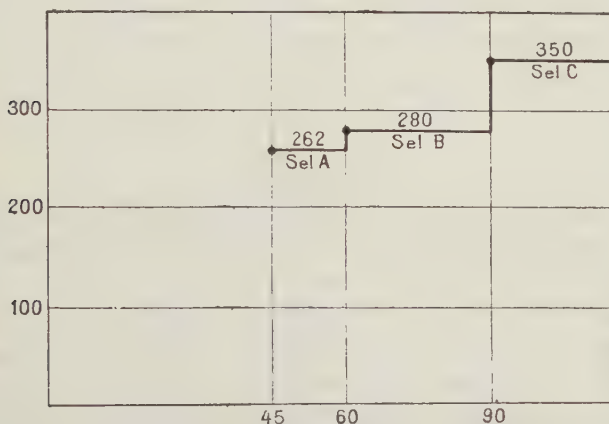


Fig. 4. — Variation de la pression avec la quantité d'ammoniac.
Système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

invariable, passer d'une tension fixe à une autre tension fixe. Les valeurs numériques données par l'expérience sont indiquées dans le Tableau II.

Tableau II.

Température.	Tension-limite.		
—23..... ^o	95	105	128
— 9,5.....	180	202	241
0.....	262	280	350
+16.....	384	441	528

J'ai représenté graphiquement ces résultats par une courbe en escalier (*fig. 4*) dans laquelle un palier défini correspond à une tension déterminée de l'ammoniac.

Pour le tracé de ces paliers, obtenus par exemple à la température de la glace fondante, j'ai porté en ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et en abscisse la quantité d'ammoniac absorbée par les phases solides.

Le diagramme d'équilibre, établi d'après les résultats de la réaction directe et de la réaction inverse (*fig. 6*, p. 153) comprend donc trois courbes distinctes qui représentent les trois états dont je viens de parler.

VITESSE DE RÉACTION.

Cette grandeur peut être représentée par les variations de pression du gaz ammoniac qui passe graduellement à l'état de NH^1Cl . La mesure de ces variations a montré que la vitesse initiale (observée pendant les quinze premières minutes) croît très rapidement, puis va en diminuant d'une façon fort sensible à mesure que les deux termes du système initial se convertissent en chlorhydrate d'ammoniaque et en chlorhydrate basique d'iso-amylamine inactive. Les nombres obtenus pour la vitesse mesurée à 0° sont reproduits dans le Tableau III où les temps sont exprimés en heures et les pressions en millimètres de mercure.

Tableau III.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.0.....	766
0.15.....	360
0.30.....	336
0.45.....	324
1.00.....	318
2.00.....	302
3.00.....	299
4.00.....	294
18.00.....	280
24.00.....	280

De l'ensemble de ces valeurs numériques on déduit la courbe (fig. 5) qui a été tracée en prenant pour abscisse

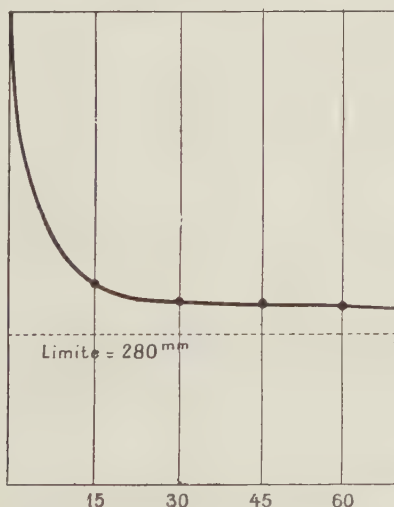


Fig. 5. — Vitesse initiale de réaction à 0° du système : chlorhydrate d'isoamylamine + ammoniac.

le temps exprimé en minutes et pour ordonnée la pression gazeuse.

La diminution très rapide de la vitesse en fonction du temps s'explique facilement dans le cas actuel. En effet,

dès que le composé $C^3H^{11}NH^2-HCl$ est attaqué par NH^3 , il se forme à la surface du sel une croûte continue de chlorhydrate basique de l'amine organique qui gêne considérablement le contact entre la phase gazeuse et les phases solides. En vue d'atténuer ce grave inconvénient, j'ai essayé plusieurs moyens :

1^o Division du chlorhydrate neutre par une matière inerte;

2^o Agitation du solide par intermittences;

3^o Agitation du gaz par intermittences.

Pour diviser le chlorhydrate, j'ai employé soit des billes en verre de 2^{mm} de diamètre, soit de très petits fragments de verre, soit enfin des fils de verre capillaires desséchés avec grand soin et dont le volume était supérieur à celui du chlorhydrate. Dans les trois cas j'ai constaté que ces substances inertes étaient sans influence appréciable sur le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et qui est compris, à 0°, entre 17 et 18 heures. Si l'on considère l'expérience I, où le sel est mis en réaction sans être divisé par du verre, on voit que l'équilibre est obtenu, à 0°, au bout de 17 heures.

L'agitation du solide et celle du gaz se sont montrées inefficaces, car les différences constatées (1^{mm} ou 2^{mm} au maximum) sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

RÉSISTANCES PASSIVES.

Si l'on admet qu'on doit rapprocher les équilibres physico-chimiques des équilibres mécaniques, on peut considérer ces résistances comme des frottements chimiques. Lorsque de telles forces entrent en jeu, la réaction se ralentit d'une façon très notable et même peut cesser complètement.

Le système formé à partir de $C^3H^{11}NH^2-HCl$ et

de NH_3 présente souvent des points d'arrêt qui sont dus à l'intervention de ces résistances et qui existent non seulement à 0° , mais encore vers 15° .

J'ai constaté ce phénomène dans deux conditions différentes :

1^o Sous l'influence d'une variation relativement grande de la température;

2^o Sous l'action d'une brusque variation de volume par le déplacement rapide du réservoir à mercure.

Toutefois, le phénomène est plus fréquent lorsque le volume gazeux augmente après l'abaissement du réservoir. Les exemples suivants ont pour objet de démontrer l'intervention et les effets des résistances passives.

Premier exemple. — Après avoir été soumis à la température d'ébullition de SO_2 , l'appareil a été placé dans la glace fondante. Au bout de 45 minutes, la position du ménisque n'a pas varié :

Temps (en min).....	5	20	45
Pression (en mm).....	219	219	218

Deuxième exemple. — La pression d'équilibre étant, à 0° , de 350^{mm} , le réservoir est abaissé très rapidement de 200^{mm} . Au bout de 90 minutes, le ménisque n'a pas varié et indique 308^{mm} .

Troisième exemple. — La pression d'équilibre étant, à $16^\circ,2$, de 442^{mm} , le réservoir est abaissé de 500^{mm} . Dans ce cas, le ménisque ne reste pas immobile, mais il ne descend que de 40^{mm} en 1 heure; la réaction présente donc un ralentissement marqué.

Ces résistances passives ne sauraient être détruites ni par l'agitation du solide, ni, *a fortiori*, par celle de l'ammoniac. Par contre, j'ai toujours réussi à les faire dispa-

raître en élevant la température pendant 2 ou 3 minutes vers 40° et soumettant de nouveau l'appareil à la température constante déjà employée.

Température constante = 0°.

	Temps.	Pression.
	h m	mm
Avant chauffage vers 40°.	{ 0.05.....	219
	{ 0.20.....	219
	{ 0.45.....	218
Après chauffage vers 40°.	{ 2.00.....	269
	{ 2.30.....	266
	{ 3.00.....	263
	{ 15.00.....	262

Ce dernier nombre est précisément celui de la pression d'équilibre à 0°.

Réaction inverse



L'appareil est semblable à celui employé pour la réaction directe, mais le mode opératoire a dû être modifié comme je l'ai indiqué au Chapitre préliminaire.

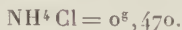
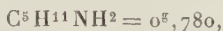
Le chlorhydrate d'ammoniaque et l'amine primaire ont été desséchés avec beaucoup de soin. Le sel, après avoir été finement pulvérisé, a été abandonné dans le vide en présence d'acide sulfurique pendant plus d'un mois.

Quant à la base, après être restée en contact avec de la baryte anhydre, elle a été rectifiée très lentement dans un appareil en verre très sec. Pour la raison exposée au Chapitre préliminaire, j'ai pris les deux composés en proportion équimoléculaire dans mes trois expériences. Au préalable, je me suis assuré que le liquide organique baigne la majeure partie du solide avec les quantités ainsi choisies. Il importe de noter que l'amine se trans-

forme, au cours de la réaction, en un nouveau produit totalement solide; par conséquent, il n'y a pas lieu de faire entrer en ligne de compte sa tension de vapeur.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION-LIMITE.

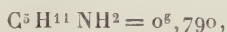
Expérience I. — Le système est composé de :



L'attaque du sel par la base se produit, à 0°, dès que le contact est établi, et le dégagement gazeux est rapide. L'équilibre, atteint au bout de 2 heures, correspond à une pression de 263^{mm}.

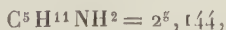
A — 23°, cette pression s'abaisse à 104^{mm}. Ces deux nombres concordent très bien avec ceux de la réaction directe : 105^{mm} et 262^{mm}.

Expérience II. — Les quantités, mises en réaction, sont sensiblement égales aux précédentes :



Pour deux positions très différentes du réservoir, la pression-limite à — 23° est de 104^{mm}.

Expérience III. — La masse du système initial est environ trois fois plus grande que dans les expériences I et II. J'ai pris en effet :



Dans la glace fondante, pour plusieurs positions du réservoir à mercure, j'ai observé la valeur-limite 278^{mm}

que j'ai déjà obtenue dans la réaction directe. Après la réaction inverse, le système est entièrement solide et tellement compact qu'il m'est impossible de le retirer du tube, ce qui démontre un accroissement notable de volume.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres obtenus entre -23° et $+16^{\circ}$ sont indiqués dans le Tableau IV où les pressions sont exprimées en millimètres de mercure.

Tableau IV.

Température.	Pression d'équilibre.
	mm
-23°	104
$-9,5^{\circ}$	202
0°	278
$+7^{\circ}$	339
$+16^{\circ}$	450

La courbe, construite d'après les valeurs numériques du Tableau IV, coïncide très sensiblement avec la courbe tracée d'après les nombres du Tableau I relatif à la réaction directe. Pour mettre en relief cette concordance, j'ai groupé les deux séries de tensions-limites dans un Tableau comparatif.

Tableau comparatif V.

Température.	Pression d'équilibre.	
	R. directe.	R. inverse.
	mm	mm
-23°	105	104
$-9,5^{\circ}$	202	202
0°	280	278
$+7^{\circ}$	340	339
$+16^{\circ}$	442	450

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — De même que dans la réaction directe, j'ai observé la discontinuité dans la variation des tensions gazeuses, mesurées à température constante. Toutefois, le nombre des valeurs-limites se trouve réduit à deux, parce que j'avais éliminé un trop grand volume d'ammoniac.

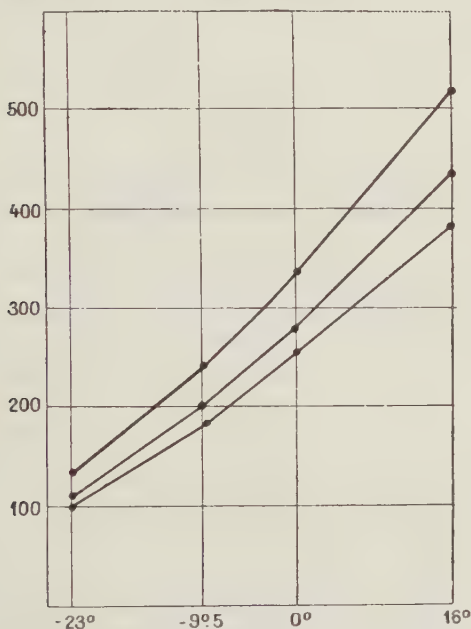


Fig. 6. — Courbes d'équilibre du système :



Tableau VI.

Température.	Tension-limite.	
	mm	mm
— 9,5.....	202	241
0.....	262	278
16.....	390	459

Si l'on rapproche tous les résultats obtenus dans la réaction directe et dans la réaction inverse en fonction de la température ou de la quantité d'ammoniac, on peut conclure que la représentation graphique comportera trois courbes d'équilibre bien définies. Il convient d'ajouter cette restriction que les points de la courbe supérieure ont été donnés seulement par la réaction directe.

Le diagramme d'équilibre (*fig. 6*) a été tracé en prenant pour ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et pour abscisse la température exprimée en degrés.

VITESSE DE RÉACTION.

Observée pendant les quinze premières minutes, elle croît très rapidement, ensuite elle diminue, mais moins lentement que la vitesse de la réaction directe. Par conséquent, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est moins long dans le cas de la réaction inverse, environ 8 fois d'après les chiffres du Tableau VII.

Tableau VII.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.00.....	0
0.01.....	34
0.05.....	114
0.10.....	160
0.15.....	198
0.20.....	224
0.30.....	247
0.45.....	258
1.00.....	272
2.00.....	278
3.00.....	278
20.00.....	278

Pour mieux établir la comparaison entre la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse, il est avan-

tageux de réunir les deux courbes représentatives dans un même diagramme (*fig. 7*) où j'ai porté en ordonnée la pression exprimée en millimètres de mercure et en abscisse le temps exprimé en minutes.

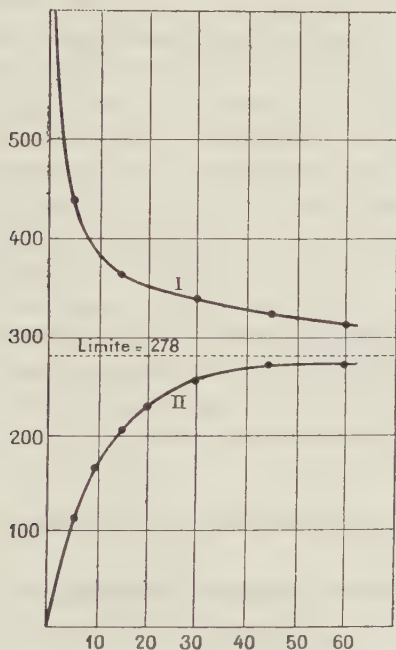


Fig. 7. — Vitesses comparatives à 0° de la réaction directe (courbe I) et de la réaction inverse (courbe II).

Ce diagramme montre que la pression, mesurée au bout d'une heure, est égale à 92 pour 100 de la tension-limite pour la réaction directe et à 98 pour 100 pour la réaction inverse.

Cette réalisation de l'équilibre, beaucoup moins lente pour la réaction inverse que pour la réaction directe, est facile à expliquer. Les surfaces d'attaque, en effet, sont beaucoup plus étendues entre l'amine liquide et le chlorhydrate d'ammoniaque qu'entre le chlorhydrate d'iso-

amylamine et l'ammoniac qui produit une croûte continue de chlorhydrate basique à la surface du système. Dès que l'amine liquide est en contact avec le chlorhydrate d'ammoniaque, ce sel s'imprègne très vite et dans toute sa masse du liquide organique, et, par conséquent, le sel basique, issu de la réaction, constitue un mélange intime avec les autres solides. La différence observée entre les courbes des deux vitesses doit donc être attribuée à l'influence de l'homogénéité.

Les résistances passives se manifestent aussi dans la réaction inverse, comme le montre l'exemple suivant, mais leur intervention est moins fréquente.

Ainsi, après avoir éliminé, à 0°, une certaine quantité d'ammoniac, j'ai constaté que la pression interne n'a augmenté que de 3^{mm} en 7 heures. Pour détruire ce point mort, il m'a suffi de réchauffer la petite branche dans la main pendant quelques minutes et l'équilibre prévu se trouve rétabli au bout de 2 heures.

THÉORIE DES RÉACTIONS D'ÉQUILIBRE.

Les expériences précédentes, effectuées soit à partir de



soit à partir de



m'ont donc démontré que non seulement la réaction est réversible, mais encore qu'elle s'accomplit suivant plusieurs degrés successifs représentés par des paliers (*fig. 4*).

Puisque j'ai observé, à température constante, trois tensions fixes, j'en conclus qu'il existe trois composés définis dont la formation ou la décomposition peuvent être interprétées de la manière suivante :

Considérons, à 0° par exemple, le système initial :

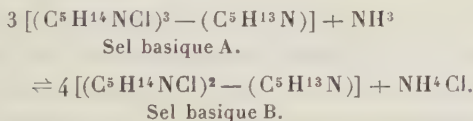


Dans un premier degré, l'ammoniac déplace l'amine primaire $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{NH}^2$, qui s'unit instantanément, ou tout au moins rapidement, avec son chlorhydrate neutre demeuré intact.

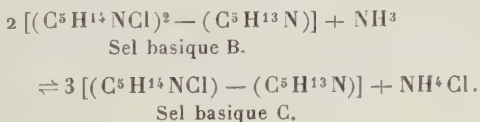
De cette combinaison moléculaire résulte un premier chlorhydrate basique qui correspond à la tension-limite 262^{mm}. Le premier état d'équilibre est alors représenté par l'expression :



Lorsque la quantité d'ammoniac croît, j'observe une nouvelle tension-limite 280^{mm} qui correspond à un deuxième état d'équilibre :



Enfin la troisième tension-limite 350^{mm} est en relation avec un troisième état d'équilibre :



En opérant à 0° et en faisant passer des quantités croissantes d'ammoniac sur une même masse de chlorhydrate d'isoamylamine, je n'ai pas constaté de tension-limite supérieure à 350^{mm}.

Pour vérifier expérimentalement cette théorie, il est impossible d'analyser le mélange solide qui reste dans l'appareil après l'étude de l'équilibre. Les quantités de

matière sont, en effet, beaucoup trop petites pour permettre la séparation des éléments du système, éléments très semblables entre eux par leurs propriétés. J'ai donc été obligé d'avoir recours aux deux méthodes suivantes :

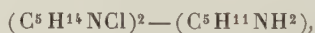
Première méthode. — Étant donné un système formé de $C^5H^{11}NH^2$ et de NH^4Cl , pris en proportion déterminée et maintenu à 0° , j'ai obtenu la pression d'équilibre 280^{mm} en opérant comme je l'ai expliqué au Chapitre préliminaire. Cette tension-limite une fois atteinte, j'ai ouvert l'appareil et j'ai fait un dosage alcalimétrique en traitant par l'eau distillée le résidu entièrement solide de la réaction d'équilibre.

D'après le volume d'acide chlorhydrique décínormal ajouté en présence du tournesol, j'ai trouvé

$$C^5H^{11}NH^2 = 0^g,703.$$

Comme j'ai employé $2^g,144$ d'amine primaire, la différence, $2^g,144 - 0^g,703 = 1^g,441$, représente le poids de cette amine transformée en chlorhydrate neutre.

Si l'on suppose l'existence du sel basique B :



le calcul, effectué d'après la quantité d'amine restée libre et de chlorhydrate neutre produit dans la réaction, donne la valeur suivante :

$$C^5H^{11}NH^2 = 0^g,715.$$

L'écart entre la valeur calculée ($0^g,715$) et la valeur observée ($0^g,703$) est faible, car le dosage porte sur des composés dissociables qui ont une tendance manifeste à perdre une certaine quantité de base organique. L'existence du sel basique B correspondant à la tension-limite 280^{mm} est donc démontrée.

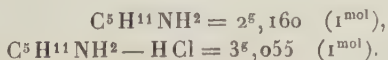
Deuxième méthode. — Étant donné un poids défini de $C^5H^{11}NH^2 - HCl$ pur, placé dans un tube à essai muni d'un bouchon rodé à l'émeri et d'un robinet à vide, j'ai refroidi ce système dans la glace fondante, puis j'ai fait passer l'ammoniac, mais très lentement, afin de ne pas entraîner l'amine hors de l'appareil. L'augmentation de poids de ce tube, mesurée à différentes époques, permet de connaître la masse d'ammoniac combinée. Le tube étant relié avec un manomètre barométrique, j'ai pu mesurer d'abord la pression d'équilibre à 0° . Puis, ayant obtenu la valeur limite 280^{mm} , j'ai fermé avec soin le robinet à vide et j'ai fait les pesées du tube-laboratoire en plaçant dans l'autre plateau de la balance un tube compensateur pour annuler la poussée de l'air. L'introduction d'une nouvelle quantité d'ammoniac, à 0° , m'ayant fourni une nouvelle limite 350^{mm} , j'ai procédé aux pesées dans les mêmes conditions.

Les résultats que j'ai ainsi observés me conduisent à considérer comme très probables la composition du sel basique B correspondant à la tension-limite 280^{mm} et la composition du sel basique C correspondant à la tension-limite 350^{mm} . Quant au sel basique A qui correspond à la pression minimum 262^{mm} , de nouvelles déterminations seraient nécessaires pour fixer sa composition.

Après avoir établi l'existence et la constitution de ces espèces chimiques à fonction mixte, je me suis proposé de les préparer, mais j'ai rencontré dans leur isolement de réelles difficultés.

Chlorhydrates basiques d'isoamylamine inactive. — J'ai tenté d'obtenir ces produits par l'action directe de l'amine liquide sur son chlorhydrate neutre pur et anhydre.

Dans ce but, j'ai mis en présence à la température de 0° :



Après avoir agité à différences reprises, j'ai laissé en contact pendant 24 heures à cette température. Le produit de la réaction a été traité d'abord par l'éther anhydre pour enlever la base restée libre, ensuite par l'alcool éthéré (alcool 10 pour 100 en volume), divisé en trois portions presque égales, enfin par l'alcool absolu.

Les solutions dans l'éther ou dans l'alcool éthéré sont fort basiques au tournesol ou à la phthaléine; par contre, les solutions dans l'alcool absolu sont rigoureusement neutres. Au préalable, j'avais vérifié que $C^5H^{11}NH^2-HCl$ est insoluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool absolu, fusible à 217° sans aucune carbonisation et n'agit pas sur le tournesol sensible. L'évaporation totale de l'éther, à la température ordinaire, ne fournit que des traces de chlorhydrate neutre, mais donne, en quantité importante, de très grands cristaux transparents, sans action sur l'azotate d'argent et fusibles, en tube scellé, avec sublimation, vers 80° - 85° .

Ces cristaux sont constitués par un hydrate d'isoamylamine. L'alcool absolu laisse, après évaporation complète, un sel bien cristallisé, fusible à 217° , comme le produit initial et qui, soumis à l'analyse, présente la composition exacte $C^5H^{11}NH^2-HCl$. Le poids du chlorhydrate neutre ainsi régénéré, comparé au poids initial, est relativement très grand. Un tel résultat fait voir que la réaction de l'amine sur son chlorhydrate neutre est fort incomplète et aussi que les composés basiques déjà formés ont subi une dissociation très sensible sous l'influence des solvants et de leur évaporation vers 15° qui exige au moins 4 à 5 heures. Cette conclusion se trouve confirmée si l'on considère, en particulier, le traitement de la matière par l'alcool éthéré.

En effet, la solution dans l'alcool éthéré abandonne un produit d'apparence hétérogène, constitué par des cristaux blancs et un solide jaune rouille rassemblé au

fond de la capsule. Les cristaux fondent sans noircir vers 210° - 212° ; leur solution aqueuse est très faiblement basique et précipite NO^3Ag en présence de NO^3H . Le solide jaune rouille fond environ à 190° avec carbonisation très marquée, sa solution aqueuse est fortement basique et donne, avec NO^3Ag , en présence de NO^3H , du chlorure d'argent. Il est très important de remarquer que l'évaporation des trois portions distinctes de l'alcool éthéré conduit au même résultat, c'est-à-dire qu'elles fournissent des cristaux neutres, incolores, fusibles sans aucune carbonisation à 210° - 212° et un solide jaune rouille très alcalin, fusible à 190° avec carbonisation marquée.

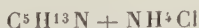
Par conséquent, l'alcool éthéré a dissous un chlorhydrate basique, qui, une fois séparé à l'état solide dans l'air sec, s'est dissocié, à la température ordinaire, en chlorhydrate neutre et en amine volatile.

Cette interprétation se trouve vérifiée, si l'on fait agir les mêmes solvants sur le produit, formé à 0° , entre le chlorhydrate d'ammoniaque et l'isoamylamine anhydre, système mis en jeu dans la réaction inverse pour l'étude de l'équilibre. En effet, j'ai pu extraire de l'alcool éthéré un solide jaune rouille, d'apparence amorphe, très basique, fusible vers 190° avec carbonisation marquée, donnant avec l'azotate d'argent un précipité de chlorure d'argent.

La concordance des résultats fournis par un même traitement appliqué à deux systèmes de composition très différente



ou bien encore

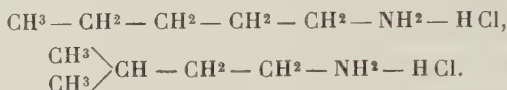


est donc démontrée.

CHAPITRE II.

ACTION COMPARATIVE DE L'AMMONIAC SUR LES DEUX SELS
ISOMÈRES : CHLORHYDRATE D'AMYLAMINE NORMALE ET
CHLORHYDRATE D'ISOAMYLAMINE INACTIVE.

Je me suis proposé, dans ce Chapitre, d'étudier, par comparaison, la réaction du gaz ammoniac sur les deux isomères :



Les deux appareils dont les volumes sont sensiblement égaux (environ 90^{cm}³) sont disposés l'un près de l'autre dans un même thermostat et les mesures des pressions s'effectuent sur une règle divisée en millimètres.

J'ai mis en réaction des quantités de sels purs presque égales, et pour accroître, autant que possible, les surfaces de contact entre le gaz et le solide, j'ai divisé ce dernier avec des fragments de verre bien secs :

Chlorhydrate normal.....	1 ^g ,047
Chlorhydrate isomère.....	1 ^g ,041

Les volumes d'ammoniac, introduit suivant la méthode de Rudberg, sont sensiblement les mêmes pour les deux systèmes. Dès que le tube-matière a été brisé, les deux appareils ont été placés dans la glace fondante. J'ai remarqué alors que la réaction commence aussitôt pour le sel normal et progresse rapidement, tandis qu'elle se déclare au bout de 15 minutes seulement pour le sel isomère. Cette différence doit être attribuée à la présence de traces d'eau qui joue le rôle de catalyseur. Du reste, j'ai retrouvé dans d'autres expériences cette influence de l'eau sur l'amorçage de la réaction. Le sel normal, en

effet, était resté dans le vide en présence de SO^1H^2 pendant 8 jours seulement, tandis que l'isomère, ayant été soumis aux mêmes conditions pendant plus d'un mois, était beaucoup mieux desséché.

L'expérience une fois achevée, j'ai constaté un notable changement dans l'aspect extérieur du solide pour les deux systèmes : accroissement de volume marqué, agglomération très forte en certains points, absence totale de gouttelettes à la température ordinaire.

EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION-LIMITE.

Soient les deux tensions fixes obtenues, à 0° , au bout de 20 heures :

Sel normal.....	62 ^{mm}
Sel isomère.....	262 ^{mm}

Après avoir élevé les réservoirs à mercure, j'ai observé :

Sel normal.....	63 ^{mm}
Sel isomère.....	262 ^{mm}

Ayant soumis pendant plusieurs jours les deux appareils à l'action successive de CH^3Cl et de SO^2 liquides, je les ai replacés dans la glace fondante et j'ai trouvé ainsi deux nombres concordants avec les précédents :

Sel normal.....	65 ^{mm}
Sel isomère.....	268 ^{mm}

En résumé, les tensions mesurées pour les systèmes dont il s'agit sont des tensions-limites qui correspondent à un état d'équilibre défini.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Le Tableau VIII résume les valeurs numériques que j'ai observées entre des limites de température beaucoup plus étendues que celles employées au Chapitre I (voir Tableau I), puisque j'ai opéré entre -23° (ébullition de CH^1Cl) et $+61^{\circ}$ (ébullition de CHCl^1).

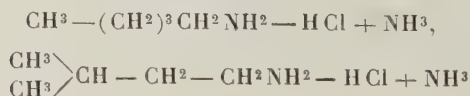
Tableau VIII.

Température.	Pression d'équilibre.	
	Sel normal.	Sel isomère.
	mm	mm
-23°	19	95
$-9,5^{\circ}$	37	180
0°	62	262
$+12^{\circ}$	»	350
$21,2^{\circ}$	218	395
$30,4^{\circ}$	410	559
$40,2^{\circ}$	540	595
43°	»	612
50°	685	678
61°	»	802

Le nombre 350 à 12° présente une grande exactitude à cause de la durée, l'appareil étant resté à la température ordinaire pendant 120 jours.

La comparaison du Tableau VIII avec le Tableau II du Chapitre précédent montre donc une concordance très satisfaisante pour les pressions d'équilibre du sel isomère relevées dans la première colonne du Tableau II entre -23° et $+12^{\circ}$.

L'influence de la température sur les solides des deux systèmes



se traduit par une différence importante qui apparaît vers 50°.

Au-dessous de ce point, les solides de chaque système sont tout à fait semblables par leur aspect extérieur. Au-dessus de ce point, pour le chlorhydrate d'amylamine normale, on voit nettement des gouttelettes de l'amine primaire se condenser au-dessus de la matière, puis disparaître, par refroidissement, pour se combiner de nouveau. Dans ces conditions, je n'ai rien constaté d'analogue pour le chlorhydrate d'isoamylamine.

Par conséquent, les chlorhydrates basiques dérivés de l'amylamine normale sont plus facilement dissociables que ceux dérivés de l'isoamylamine. Les tensions-limites observées avec l'amine normale étant beaucoup plus faibles que celles constatées avec son isomère, il en résulte qu'elles correspondent à des sels moins basiques pour l'amylamine normale que pour l'isoamylamine inactive.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Si l'on introduit dans les deux appareils un volume d'ammoniac compris entre 20^{cm} et 30^{cm}, on observe une seconde valeur-limite aussi bien pour le chlorhydrate de l'amine normale que pour son isomère. Inversement, si l'on élimine de petites quantités de gaz, on retrouve les nombres inférieurs.

Pour déterminer les diverses tensions fixes, j'ai opéré à trois températures très distinctes, mais situées au-dessus de zéro, afin de bien montrer que la gradation des équilibres, déjà constatée à —23° et à —9°,5 dans le Chapitre I, existe encore à des températures plus élevées.

Je me suis assuré, d'ailleurs, que je retrouve dans cette expérience comparative les points déjà observés avec l'isoamylamine à —23° et à —9°,5 (voir Chap. I).

Tableau IX.

Température.	Tension-limite.	
	Sel normal.	Sel isomère.
-23..... ⁰	19	95
- 9,5.....	37	180
0	62	262
	92	280
21,2.....	218	395
	238	475
50.....	685	678
	741	726

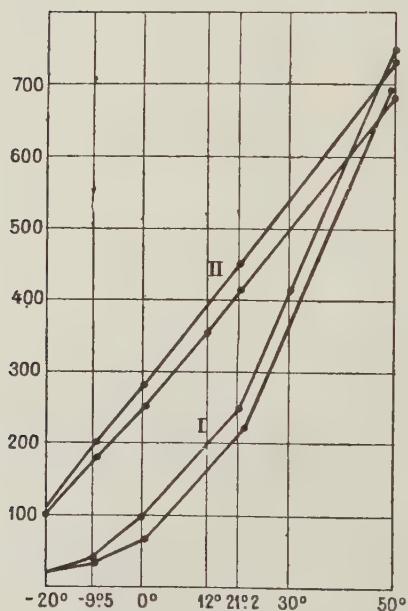


Fig. 8. — Courbes d'équilibre des systèmes :

I, chlorhydrate d'amylamine normale + ammoniac;
 II, chlorhydrate d'isoamylamine inactive + ammoniac.

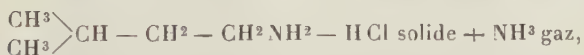
De l'examen de ces chiffres il ressort que les pressions d'équilibre du chlorhydrate normal sont notable-

ment inférieures à celles du chlorhydrate isomère jusqu'à 23° environ. Au-dessus de cette température, les premières se rapprochent des secondes avec rapidité et leur deviennent sensiblement égales à 50°. On remarque en outre que, pour chaque chlorhydrate, il existe, dans les conditions données, deux tensions-limites qui correspondent à deux sels basiques définis.

Pour représenter graphiquement ces résultats numériques, j'ai porté en ordonnée la tension-limite exprimée en millimètres de mercure et en abscisse la température (*fig. 8*).

Ce diagramme montre que l'allure des courbes relatives au système I diffère beaucoup de celle des courbes qui représentent le système II. Dans le système I, les deux courbes montent rapidement entre 21°,2 et 50°; dans le système II, les deux courbes restent très tendues en tous leurs points, de telle sorte que chacun de leurs petits segments est assimilable à une droite.

Après avoir soumis à diverses températures (depuis — 23° jusqu'à 61°) le système formé primitivement de



j'ai laissé l'appareil revenir lentement à la température ambiante, puis j'ai mesuré la pression au bout de 24 heures. A 10°, cette pression est égale à 377^{mm}, valeur très voisine de 370^{mm}, observée à la même température dans l'une des expériences du Chapitre I.

Il m'a été impossible de faire cette même mesure pour l'autre système (chlorhydrate d'amylamine normale), parce que l'appareil s'est brisé au niveau de la courbure. Cette raison m'a empêché également d'évaluer les pressions dans le méthylal gazeux 43° ou dans la vapeur de chloroforme 61°.

Les deux systèmes, étudiés par comparaison, sont donc

monovariants et présentent une suite de stades intermédiaires dus à l'existence de composés à fonction mixte; par conséquent, les états d'équilibre peuvent être représentés graphiquement par une suite de paliers.

VITESSE DE RÉACTION.

Voici les nombres que j'ai obtenus pour les deux systèmes considérés à la température de la glace fondante :

Tableau X.

Temps.	Pression.	
	Sel normal.	Sel isomère.
h m	mm	mm
0.00.....	751	751
0.15.....	112	359
0.30.....	97	336
0.45.....	88	316
1.00.....	84	303
1.30.....	79	294
2.00.....	74	286
2.30.....	72	279
3.00.....	71	273
5.00.....	68	268
19.00.....	62	262
24.00.....	62	262

Les valeurs numériques du Tableau X m'ont permis de construire les deux courbes de vitesse à 0°, en prenant pour abscisse le temps exprimé en minutes et pour ordonnée les pressions correspondantes de l'ammoniac demeuré à l'état libre (*fig. 9*).⁴

L'examen de ces courbes montre que la vitesse initiale, mesurée au bout de 30 minutes, est plus grande pour le chlorhydrate normal que pour l'isomère. Au contraire, après cette période la réaction progresse plus lentement pour le chlorhydrate normal. L'état de division des systèmes ne saurait expliquer cette différence, puisque j'ai

employé les mêmes masses de sels ($1^g,047$ et $1^g,041$) et des quantités de matière inerte pour ainsi dire égales.

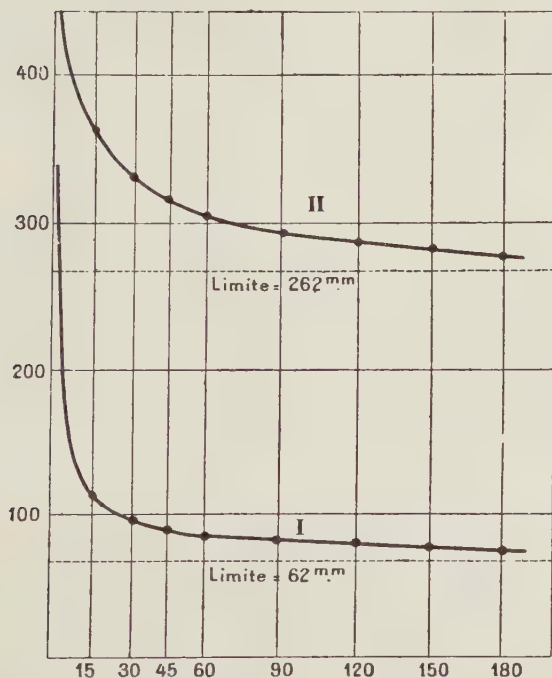


Fig. 9. — Vitesse de réaction à 0° des systèmes :

- I, chlorhydrate d'amylamine normale + NH^3 ;
 II, chlorhydrate d'isoamylamine + NH^3 .

Par conséquent, la constitution moléculaire des amines primaires influe non seulement sur la grandeur de la limite, mais encore sur la vitesse de réaction.

Le Tableau XI fait connaître la vitesse de réaction des deux systèmes mesurée à $21^{\circ},2$ en utilisant le thermostat à grande masse d'eau, après avoir retiré l'appareil de la glace fondante.

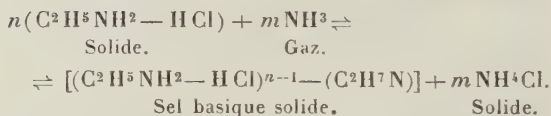
Tableau XI.

Temps.	Pression.	
	Sel normal.	Sel isomère.
h m	mm	mm
0.15.....	183	340
0.30.....	195	359
1.00.....	201	370
1.30.....	202	375
2.00.....	204	379
2.30.....	205	380
3.00.....	206	381
19.00.....	218	395
24.00.....	218	395

CHAPITRE III.

CHLORHYDRATE D'ETHYLAMINE.

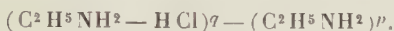
Équilibre chimique du système



Ce système est monovariant, car il présente trois constituants indépendants et quatre phases. Parmi ces dernières, je retrouve, outre la phase gazeuse, trois phases solides tout à fait analogues à celles déjà observées au Chapitre I avec le chlorhydrate d'isoamylamine : 1^o le chlorhydrate d'ammoniaque; 2^o un chlorhydrate basique d'éthylamine; 3^o le chlorhydrate neutre de cette amine demeuré intact.

Pour la raison que j'ai déjà exposée en considérant le système formé de chlorhydrate d'isoamylamine et d'ammoniac, le nombre des phases solides ne change pas au cours des expériences que je vais décrire.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — A température constante, le système monovariant formé soit à partir de chlorhydrate d'éthylamine et de gaz ammoniac, soit à partir de chlorhydrate d'ammoniaque et d'éthylamine, présente plusieurs tensions fixes qui correspondent à un même nombre de chlorhydrates basiques définis d'éthylamine. Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale



Il importe de remarquer qu'en vue de diminuer autant que possible les erreurs dans la mesure des tensions ou des températures, j'ai disposé dans un même thermostat les deux appareils où s'effectuent la réaction directe ou la réaction inverse. De plus, les pressions ont été mesurées avec la même approximation sur une seule règle divisée en millimètres.

Réaction directe



EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION-LIMITE.

Dans un tube en verre mince, j'ai introduit 1^g,122 de $C^2H^5NH^2 - HCl$ pur et anhydre mélangé avec de petits fragments de verre et, après avoir fait le vide, j'ai scellé au chalumeau.

Ce ube, ayant été glissé dans la petite branche de l'appareil et le remplissage par l'ammoniac étant terminé, j'ai brisé sa pointe et j'ai soumis le système à la température de 0°. Au bout de 4 heures, j'ai constaté une pression fixe de 312^{mm} qui représente bien une limite entre deux réactions inverses. En effet, si l'on élève le réservoir à mercure de 100^{mm}, on note une tension de 313^{mm}; au contraire, si l'on abaisse ce vase de 200^{mm},

on retrouve 312^{mm}. En outre, ayant éliminé une petite quantité d'ammoniac, j'ai obtenu 310^{mm}, valeur-limite sensiblement égale aux précédentes.

L'aspect extérieur du solide s'est beaucoup modifié après la réaction : la surface des cristaux, primitivement brillante, est devenue mate, le volume a augmenté d'une façon sensible et l'agglomération se produit comme pour les chlorhydrates des amylamines.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres relevés dans le Tableau XII font voir que la pression d'équilibre croît très lentement avec la température :

Tableau XII.

Température.	Pression d'équilibre.
— 23. ⁰	80 ^{mm}
0.....	312
15.....	481
16,4.....	500
17,2.....	506
18,4.....	528
23,2.....	577

A cette dernière température, aucune gouttelette ne se condense dans les parties froides de l'appareil et, par suite, il n'y a donc pas d'éthylamine à l'état libre. Pour représenter graphiquement les résultats qui précèdent, j'ai porté en ordonnée la pression exprimée en millimètres et en abscisse la température exprimée en degrés (*fig. 10*).

La courbe ainsi tracée est très tendue et les points d'équilibre constituent sensiblement une ligne droite. Par son allure générale entre — 23° et + 23°,2, elle doit

être rapprochée de la courbe obtenue avec le chlorhydrate d'isoamylamine.

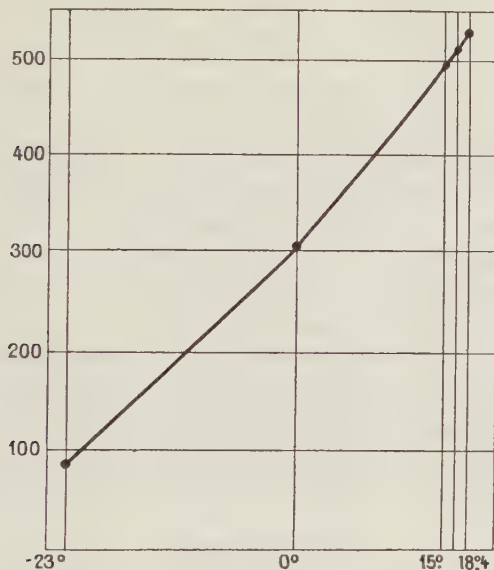


Fig. 10. — Variation de la pression-limite avec la température.
Système : chlorhydrate d'éthylamine + ammoniac.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Pour cette mesure, j'ai opéré à 0° et j'ai fait passer sur 1^g,122 de $C^2H_5NH_2-HCl$ des quantités croissantes d'ammoniac. L'observation des pressions m'a fourni ainsi quatre valeurs limites qui sont des tensions fixes, car la réaction inverse donne, dans les mêmes conditions, quatre valeurs limites, qui, à l'exception d'une seule, concordent avec celles de la réaction directe. Le Tableau XIII permet de rapprocher les diverses tensions fixes observées par comparaison, à 0°, entre la réaction directe et la réaction inverse.

Tableau XIII.

Réaction directe.....	312	328	409	681
Réaction inverse.....	316	327	423	679

Pour représenter graphiquement l'existence de ces quatre tensions, à 0°, on peut, de même que pour le chlorhydrate d'isoamylamine, tracer une courbe en escalier. Elle présente alors quatre paliers distincts qui correspondent à quatre chlorhydrates basiques définis où la proportion d'amine est d'autant plus grande que la quantité d'ammoniac est plus élevée.

Les valeurs numériques du Tableau XII se traduisent par une première courbe d'équilibre définie à 0° par la pression 312^{mm}. A la tension fixe 328^{mm} du Tableau XIII correspond une deuxième courbe d'équilibre, dans laquelle les variations de la limite avec la température sont les suivantes :

Tableau XIV.

Température.	Pression d'équilibre.
0	mm
-23.....	86
0.....	328
9,65.....	457
16,40.....	554
18,40.....	587

Le diagramme (*fig. 11*), établi d'après les Tableaux XII et XIV, ne présente que deux courbes d'équilibre, car je n'ai pas mesuré, au-dessus de 0°, les valeurs des pressions pour les courbes qui passent, à 0°, par les points 409 et 681. Ces courbes montrent l'étroite analogie dans la marche de la réaction entre les deux systèmes : chlorhydrate d'isoamylamine et ammoniac d'une part, chlorhydrate d'éthylamine et ammoniac d'autre part. En outre, les pressions d'équilibre sont, à une température

donnée, du même ordre de grandeur pour ces deux systèmes et restent toujours inférieures à 1 atm.

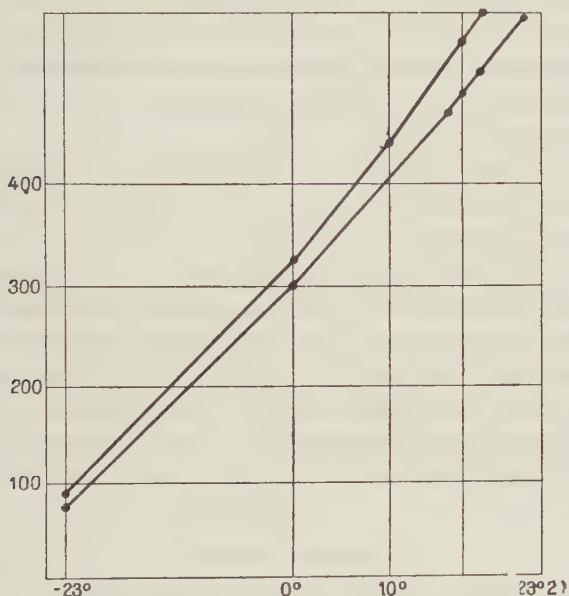


Fig. 11. — Courbes d'équilibre du système :



VITESSE DE RÉACTION.

Les nombres, observés à 0°, sont reproduits dans le Tableau XV :

Tableau XV.

Temps.	Pression.
h m	mm
0.00.....	759
0.15.....	341
0.30.....	326
0.45.....	319
1.00.....	316
1.30.....	314
2.00.....	314
4.00.....	312
8.00.....	312

Ce Tableau montre que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures; par conséquent, la vitesse de réaction de ce système est environ cinq fois supérieure à la vitesse du système composé de chlorhydrate d'isoamylamine et d'ammoniac. La courbe qui représente la vitesse d'après le Tableau XV est comparable à la courbe reproduite dans les Chapitres I et II.

Les valeurs numériques précédentes me permettent ainsi de conclure que la vitesse de réaction augmente lorsque la grandeur moléculaire de l'amine combinée à l'état de chlorhydrate vient à diminuer. J'ai retrouvé une relation semblable entre la grandeur moléculaire et la vitesse de réaction en étudiant l'action du chlorhydrate de monométhylamine $\text{CH}_3\text{AzH}_2 - \text{HCl}$ sur le gaz ammoniac. L'équilibre de ce système est déjà obtenu au bout d'une heure et est caractérisé, à 0° , par la pression définie 454^{mm} .

Réaction inverse



J'ai fait réagir les deux composés suivant le rapport équimoléculaire

$$\text{C}^2\text{H}_5\text{NH}_2 = 2^{\text{g}}, 397,$$

$$\text{NH}_4\text{Cl} = 2^{\text{g}}, 865.$$

Avec les quantités précédentes, le liquide baigne presque entièrement le solide et les surfaces d'attaque sont, par suite, très étendues.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Aucune gouttelette ne s'étant condensée après avoir chauffé à $23^{\circ},2$, la réaction inverse donne donc, à ce point de vue, le même résultat que la réaction directe.

Il n'y a pas d'éthylamine à l'état libre et la combinaison entre cette base et son chlorhydrate neutre est complète.

Tableau XVI.

Température.	Pression d'équilibre.
0 ^o	316 ^{mm}
15.....	568
16,4.....	582
17,2.....	588
23,2.....	682

Ces valeurs montrent que les pressions d'équilibre, sensiblement égales à 0^o, pour les deux réactions opposées, ne concordent plus entre 15^o et 23^o,2. Pour expliquer cette différence, j'ai fait l'hypothèse qu'un chlorhydrate basique formé dans la réaction inverse et stable à 0^o est dissocié à partir de 15^o pour donner naissance à un nouveau sel plus basique, qui correspond, par conséquent, à une tension-limite plus élevée.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — De même que dans la réaction directe, j'ai observé la variation par sauts brusques de la pression gazeuse, mesurée à 0^o, sous l'influence de quantités variables d'ammoniac. J'ai trouvé ainsi quatre tensions fixes : 316, 327, 423, 679, sensiblement égales à celles de la réaction directe comme je l'ai déjà montré dans le Tableau XIII, et par conséquent la réversibilité du phénomène est établie.

VITESSE DE REACTION.

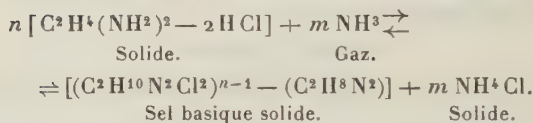
Cette vitesse est environ six fois plus grande pour la réaction inverse que pour la réaction directe, puisque l'équilibre est toujours obtenu, à 0^o, au bout de 45 minutes.

Mais lorsque la **réaction** a marché pendant quelques jours en donnant des sels **basiques**, j'ai remarqué qu'après avoir ajouté deux quantités successives d'ammoniac, la vitesse de réaction décroît **d'une** façon très sensible, puisque l'équilibre n'est rétabli qu'au bout de 6 heures. Il est donc important de ne pas confondre la vitesse de réaction à partir du système primitif : amine libre et chlorhydrate d'ammoniaque, avec la vitesse à partir d'un système dérivé du premier et contenant un chlorhydrate basique mélangé avec NH^1Cl et $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2-\text{HCl}$ demeuré intact. Dans ce dernier cas, la vitesse est toujours beaucoup plus faible.

CHAPITRE IV.

CHLORHYDRATE D'ÉTHYLÈNE-DIAMINE.

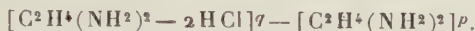
Équilibre chimique du système



La variance de ce système est égale à l'unité comme celle des systèmes déjà étudiés. Il se compose, en effet, de trois constituants indépendants et de quatre phases. La phase gazeuse est en présence de trois phases solides : 1^o le chlorhydrate d'ammoniaque; 2^o le chlorhydrate basique de l'amine primaire; 3^o le chlorhydrate neutre de cette amine reste intact.

Existence de plusieurs tensions fixes à température constante. — À température constante, le système monovariant formé soit à partir de chlorhydrate d'éthylène-diamine et d'ammoniac, soit à partir de chlorhydrate d'ammoniaque et d'éthylène-diamine, présente plusieurs tensions fixes qui correspondent à un même nombre

de chlorhydrates basiques définis d'éthylène-diamine. Ces composés à fonction mixte répondent à la formule générale :



Les appareils utilisés pour la réaction directe et pour la réaction inverse ont été disposés dans un même thermostat et les pressions ont été mesurées sur la même règle.

Réaction directe



EXISTENCE ET GRANDEUR DE LA PRESSION-LIMITE.

Dans une première expérience, où j'ai pris 0^g,950 de $C^2H^4(NH^2)^2 - 2HCl$, j'ai obtenu, à 0°, la pression d'équilibre 123^{mm}. Après avoir fait varier deux fois la position du réservoir, j'ai observé deux valeurs très voisines : 119^{mm} et 122^{mm}.

Une seconde expérience, faite à partir de 0^g,980 de chlorhydrate neutre, m'a permis de vérifier ces résultats.

L'aspect extérieur du solide après la réaction est tout à fait semblable à celui que j'ai déjà observé pour les chlorhydrates d'amines primaires à fonction simple.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Les nombres du Tableau XVII font voir que cette variation croît lentement entre — 23° et 0°, mais rapidement au-dessus de 0°.

Tableau XVII.

Température.	Pression d'équilibre.
	mm
-23°.....	84
- 9,5.....	100
0.....	159
11,8.....	327
12,4.....	336
16,8.....	430

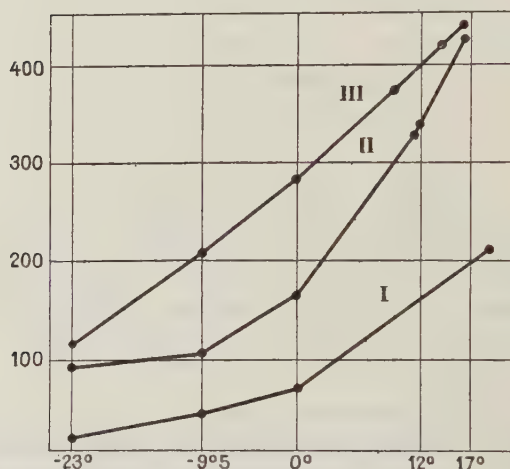


Fig. 12. — Variation de la pression-limite avec la température.

Courbes comparatives des systèmes :

- I, chlorhydrate d'amylamine normale + ammoniac;
- II, chlorhydrate d'éthylène-diamine + ammoniac;
- III, chlorhydrate d'isoamylamine inactive + ammoniac.

Le nombre 336 possède un grand degré d'exactitude, car il a été observé au bout de 16 jours, pendant lesquels l'appareil a subi les fluctuations (8°-14°) de la température ambiante.

La courbe d'équilibre (fig. 12) fait ressortir la différence dans la marche de la réaction entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et les chlorhydrates d'amylamines.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — J'ai fait réagir des quantités variables d'ammoniac en opérant à température constante et j'ai ainsi obtenu trois valeurs limites qui sont des tensions fixes, car elles sont fournies dans les mêmes conditions par la réaction inverse.

Tableau XVIII.

Température.	Tension-limite.		
	^{mm}	^{mm}	^{mm}
—23 ^o	80	84	87
— 9,5.....	90	100	117
0.....	122	159	182
+17.....	»	430	440

La représentation graphique de ces résultats comporte une courbe en escalier offrant trois paliers qui correspondent à trois chlorhydrates basiques définis.

VITESSE DE RÉACTION. — RÉSISTANCES PASSIVES.

A la température de 0^o, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est compris entre 5 et 6 heures; à la température de 16^o,5 il se trouve réduit à 3 heures environ.

Les résistances passives se manifestent soit par variation de température, soit par variation brusque de volume comme le montrent les deux exemples suivants :

1^o L'appareil ayant été retiré du liquide sulfureux est placé dans la glace fondante. J'ai constaté alors que le ménisque de mercure ne s'était déplacé que de 4^{mm} en 19 heures.

2^o A 0^o, la tension-limite étant de 124^{mm}, le réservoir à mercure a été abaissé très rapidement de 200^{mm}. Au bout de 3 heures et au bout de 15 heures, j'ai observé

la même pression 86^{mm}. Mais il suffit de plonger la petite branche dans l'eau tiède (40°-45°) pendant quelques minutes pour retrouver, à 0°, la pression d'équilibre 123^{mm}.

Réaction inverse



Les deux composés sont mis en réaction dans le rapport de 1^{mol} d'amine pour 2^{mol} de AzH^4Cl

$$C^2H^4(NH^2)^2 = 1^6,095,$$

$$NH^4Cl = 1^6,980.$$

Comme l'éthylène diamine fond à + 9°,5, j'ai ajouté à cette base une goutte d'alcool absolu pour empêcher sa solidification à 0°. Ce changement d'état physique, en effet, diminuerait beaucoup les surfaces d'attaque (puisque deux solides se trouveraient en présence) et, par suite, ferait décroître d'une façon considérable la vitesse de réaction.

VARIATION DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

Le Tableau XIX est dressé sous la forme comparative afin de rapprocher les valeurs déjà indiquées pour la réaction directe.

Tableau XIX.

Température.	Pression d'équilibre.	
	Réaction directe.	Réaction inverse.
	^{mm}	^{mm}
— 23.....	84	78
— 9,5.....	100	100
0.....	159	160
11,8.....	327	327
12,4.....	336	336
16,8.....	430	432

Le nombre 336, mesuré à $12^{\circ},4$, présente une grande précision, car il a été observé au bout de 16 jours pendant lesquels l'appareil a subi les faibles variations de la température ambiante (8° - 14°).

La comparaison des valeurs numériques du Tableau XIX fait ressortir une concordance très satisfaisante et me permet d'affirmer que la courbe, construite d'après ce Tableau, est bien une courbe d'équilibre (fig. 12).

VARIAISON DE LA PRESSION-LIMITE AVEC LA QUANTITÉ D'AMMONIAC.

Détermination des diverses tensions fixes. — Ces grandeurs ont été mesurées à trois températures distinctes, mais je n'ai pu les observer à -23° , comme je l'avais fait pour la réaction directe, à cause d'un accident.

Tableau XX.

Température.	Tension-limite.		
	mm	mm	mm
$-9,5$	88	100	116
0	123	160	176
$+17$	»	432	441

Pour représenter graphiquement les résultats acquis, et dans la réaction directe et dans la réaction inverse, j'ai porté en ordonnée les pressions d'équilibre exprimées en millimètres de mercure et en abscisse les températures (fig. 13).

Ce diagramme présente donc trois courbes distinctes qui correspondent à trois chlorhydrates basiques. Il montre qu'au-dessus de 13° la courbe du milieu se rapproche de la courbe supérieure et tend à se confondre avec elle. L'élévation de température a donc pour effet de transformer un sel défini, dont les états sont représentés par cette courbe, en un autre chlorhydrate plus basique que le précédent, puisque la pression d'équilibre est plus grande. A ce point de vue, il existe une analogie marquée

entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et le chlorhydrate d'amylamine normale. Les sels basiques dérivés de ce

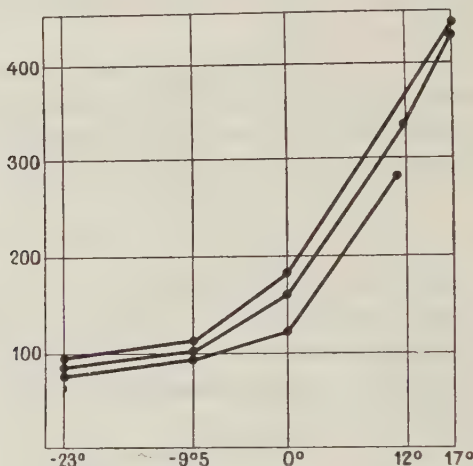


Fig. 13. — Courbes d'équilibre du système :



dernier composé présentant, en effet, une pression d'équilibre qui croît rapidement au-dessus de 21°.

Vitesse de réaction. — J'ai constaté qu'à 0° l'équilibre est atteint au bout de 2 heures. La vitesse de la réaction inverse est donc supérieure à celle de la réaction directe et, par conséquent, les résultats sont analogues pour les monoamines primaires et pour la diamine étudiée. Toutefois la différence des deux vitesses est moins grande pour l'éthylène-diamine, ce qui s'explique par la grande viscosité de cette base qui se mélange moins vite et moins intimement avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

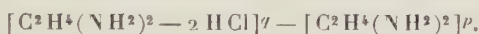
THÉORIE DES RÉACTIONS D'ÉQUILIBRE.

L'étude de la réaction directe et de la réaction inverse ayant démontré le caractère nettement graduel des équi-

libres observés, il existe donc, à ce point de vue, une étroite analogie entre le chlorhydrate d'éthylène-diamine et le chlorhydrate d'isoamylamine.

Pour l'un ou pour l'autre de ces composés, le nombre des tensions fixes mesurées à 0° est égal à trois et l'ordre de grandeur des pressions d'équilibre est comparable. Par conséquent, la théorie que j'ai exposée au Chapitre I est applicable : les tensions dont il s'agit correspondent à l'existence de trois chlorhydrates basiques d'éthylène-diamine.

Dans les conditions où je me suis placé, j'ai donc obtenu pour chacun des états d'équilibre un sel déterminé dont la composition dépend de la quantité d'ammoniac et qui a pour formule générale



La valeur du rapport $\frac{p}{q}$ augmente avec la proportion d'ammoniac.

Pour préparer les chlorhydrates basiques de l'éthylène-diamine, j'ai suivi la méthode déjà appliquée aux dérivés de l'isoamylamine. J'ai fait réagir $C^2H^4(NH^2)^2$ liquide (1^{mol}) sur $[C^2H^4(NH^2)^2 - 2HCl]$ solide (2^{mol}), mais j'ai dû mélanger les deux corps vers 15°, parce que la diamine est solide à + 9°,5. Après avoir agité pendant quelques minutes, j'ai maintenu ce système à 0° pendant 17 heures; je l'ai traité successivement par l'éther anhydre, l'alcool éthéré, l'alcool absolu, et j'ai reconnu que toutes ces solutions sont fort basiques.

L'évaporation dans l'air sec des différentes portions de l'alcool éthéré fournit un solide blanc, légèrement jaune, fusible en tube scellé vers 138°. A cette température, il se condense à la partie supérieure du tube scellé un liquide très basique sans action sur l'azotate d'argent en présence d'acide azotique; c'est l'éthylène-diamine.

J'ai laissé le solide précédent, pendant 3 jours, dans

l'air desséché par P^2O^5 , je l'ai soumis à un premier dosage alcalimétrique et j'ai trouvé

$$C^2H^4(NH^2)^2 = 27,4 \text{ pour } 100.$$

Au bout de 3 jours d'exposition dans l'air sec, j'ai fait un second dosage qui m'a donné

$$C^2H^4(NH^2)^2 = 26,36 \text{ pour } 100.$$

Enfin un troisième dosage effectué après une nouvelle période de 3 jours a fourni un chiffre inférieur :

$$C^2H^4(NH^2)^2 = 25,82 \text{ pour } 100.$$

La proportion de base diminue donc progressivement en fonction du temps.

Pour interpréter ces résultats, considérons deux formules de chlorhydrates basiques et calculons, en centièmes, la proportion d'éthylène-diamine :

$$(A) \quad [C^2H^4(NH^2)^2 - 2HCl] - [C^2H^4(NH^2)^2], \\ C^2H^4(NH^2)^2 = 31,08 \text{ pour } 100.$$

$$(B) \quad [C^2H^4(NH^2)^2 - 2HCl]^2 - [C^2H^4(NH^2)^2], \\ C^2H^4(NH^2)^2 = 18,4 \text{ pour } 100.$$

Le corps analysé, fusible vers 138° , a donc subi, sous l'influence de l'air desséché par P^2O^5 , une dissociation sensible avec élimination de l'amine primaire. En conséquence, la composition de ce corps s'éloigne de plus en plus de la formule (A) pour se rapprocher de la formule (B).

CONCLUSIONS.

1^o La réaction du gaz ammoniac sur les chlorhydrates d'amines primaires, considérés à l'état solide et anhydre, est limitée par la réaction inverse.

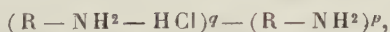
2° Cette limite, qui est due à la pression de l'ammoniac non combiné, croît très lentement avec la température pour l'isoamylamine inactive et l'éthylamine, mais assez rapidement pour l'amylamine normale et l'éthylène-diamine.

3° Les pressions d'équilibre sont toujours inférieures à 1 atmosphère au-dessous de 50°. Mesurées à 0°, elles sont du même ordre de grandeur pour l'isoamylamine, l'éthylamine et l'éthylène-diamine, puisqu'elles sont comprises entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{3}{6}$ d'atmosphère, mais beaucoup plus faibles pour l'amylamine normale ($\frac{1}{12}$ d'atmosphère).

4° Tous les systèmes étudiés présentent, à température constante, plusieurs tensions fixes qui dépendent de la quantité d'ammoniac et démontrent l'existence d'un même nombre de composés définis.

La réaction est donc caractérisée, dans son ensemble, par la gradation de plusieurs équilibres distincts, représentés graphiquement, à température constante, par une courbe en escalier.

5° Les composés définis, correspondant à chacun des paliers de cette courbe, sont des chlorhydrates basiques de l'amine primaire qui ont pour formule générale



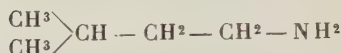
dans laquelle le rapport $\frac{p}{q}$ est un rapport simple que j'ai déterminé pour l'isoamylamine et l'éthylène-diamine.

6° Les amines primaires à fonction simple se comportent comme l'éthylène-diamine sous l'influence des variations de la quantité d'ammoniac. Par conséquent, le nombre des fonctions NH^2 n'exerce pas d'action marquée sur les résultats obtenus. Cette conclusion est analogue à celle de Berthelot dans ses recherches sur l'éthérification : les alcools à fonction simple, le glycol, la glycérine présentent des limites du même ordre de grandeur.

7° La comparaison des deux amines isomères



et



met en relief l'influence très prononcée de la constitution moléculaire sur la grandeur de la limite et, par suite, sur la composition des chlorhydrates basiques intermédiaires. Les dérivés de l'amylamine normale sont nettement dissociés vers 50° avec mise en liberté de la base; cette décomposition n'a pas lieu, à 50°, pour les dérivés de l'isoamylamine.

8° Les vitesses des réactions inverses sont, dans tous les cas, supérieures aux vitesses des réactions directes. Ces dernières diminuent lorsque le poids moléculaire de l'amine primaire vient à augmenter. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, à 0°, varie entre 1 heure ($\text{CH}^3 - \text{N} = \text{H}^2$) et 18 heures ($\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{NH}^2$).

9° Pour les deux amylamines isomères, les courbes des vitesses initiales, à 0°, présentent des formes différentes, mais le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre est sensiblement constant.

10° Les résistances passives interviennent souvent, mais surtout dans les systèmes des réactions directes. Pour les détruire, le seul moyen efficace consiste à chauffer quelques minutes vers 40°, car ni l'agitation du solide, ni celle du gaz n'ont donné de résultat appréciable.



ÉTUDE DE L'ACTION DU GAZ CARBONIQUE
SUR LES SULFURES MINÉRAUX;

PAR M. N. COSTEANU.

On sait que le gaz carbonique, chauffé à l'abri de l'air et à des températures élevées, se dissocie en oxyde de carbone et oxygène ⁽¹⁾; de sorte que si, à cette température, un sulfure métallique se trouvait en présence de ce gaz, il pourrait subir une certaine transformation.

Il est nécessaire donc de savoir si le gaz carbonique réagit sur les sulfures minéraux à des températures inférieures à celle de sa dissociation, et de connaître ce qui produit cette réaction.

Le présent travail contient l'exposé de mes recherches sur ce sujet. Il est divisé en trois Parties :

- 1^o Sulfures décomposables par l'eau;
- 2^o Sulfures insolubles dans l'eau;
- 3^o Sulfures solubles dans l'eau.

Mode de chauffage. — Je me suis servi, pour chauffer la substance à diverses températures, de fours électriques, construits avec certaines modifications, selon les indications de M. Guntz ⁽²⁾.

Mesure des températures. — Pour mesurer les températures, je me suis servi d'une pince thermo électrique

⁽¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *C. R. Acad. Sc.*, t. LVI, 1863, p. 195. — MALLARD et LE CHATELIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCIII, 1881, p. 1076.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXVIII, 1902, p. 153.

Le Chatelier, formée en associant le platine à un alliage de platine-iridium.

Préparation du gaz CO². — La source de gaz carbonique consiste dans un tube de verre contenant du carbonate de manganèse pur et sec, et qui dégage, lorsqu'on le chauffe, du gaz carbonique. Le carbonate de manganèse est desséché avant d'être introduit dans le tube, pendant 10 heures, à l'étuve à air chaud, et à une température de 120°.

Le gaz CO², dégagé par le chauffage du carbonate de manganèse, est encore desséché, pour plus de sûreté, en passant par un tube de verre long de 1^m,50, rempli pour une moitié de billes de verre imprégnées d'anhydride phosphorique, et p u l'autre moitié par de la tournure de sodium, qui retient les dernières traces d'humidité.

Mesure du volume gazeux. — Le volume du gaz est mesuré au moyen d'un appareil assez simple, constitué par un tube vertical T, gradué en dixièmes de centimètre cube, et dont la partie inférieure peut être ouverte ou fermée, à l'aide d'un robinet r_1 ; ce robinet établit ou interrompt la communication, par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, entre le tube T et un ballon à mercure qu'on peut élever ou baisser à volonté, et qui est pourvu d'un col de diamètre à peu près égal à celui du tube vertical T.

La partie supérieure de ce tube T est soudée à un autre petit tube, horizontal, pourvu de deux robinets r_2 et r_3 . Au moyen de r_2 on établit la communication entre l'appareil mesureur et l'appareil producteur de gaz, à l'aide d'un tube flexible de plomb mastiqué au golaz, tandis qu'on se sert de r_3 pour mettre en communication le four et l'appareil mesureur.

Le tube vertical étant rempli de mercure jusqu'à un

certain point et r_1 fermé, on fait le vide dans la partie libre de l'appareil mesureur, ainsi que dans le four; ensuite, on chauffe doucement le carbonate de manganèse.

Après 5 à 10 minutes, on ouvre d'abord le robinet r_2 , puis r_1 et l'on abaisse le ballon à mercure. Le gaz remplit l'appareil, en forçant le mercure à se refouler dans le ballon. On ferme ensuite r_2 , et en établissant l'égalité des niveaux du mercure, on lit la division n_1 formée par les ménisques du mercure dans le tube T et le col du ballon. Cette division correspond au volume occupé par le gaz, à la pression atmosphérique.

On soulève le ballon et l'on ouvre le robinet r_3 , pour permettre à un certain volume gazeux de pénétrer dans le four primitivement vide. On ferme r_3 et on lit la nouvelle division n_2 , déterminée par le plan horizontal des deux ménisques convexes du mercure.

Le volume gazeux introduit est égal à $n_1 - n_2$, à la pression atmosphérique et à la température de l'appareil mesureur, qui est sensiblement égale à celle de l'air ambiant, et qu'on mesure au moyen d'un thermomètre suspendu le long du tube T.

Mode opératoire. — On chauffe d'abord le four vers 1000° , en faisant en même temps le vide pour éliminer les gaz occlus dans la porcelaine. Après le refroidissement, on met le four en communication, au moyen des tubes flexibles de plomb, d'un côté, avec l'appareil condenseur des gaz capables de se liquéfier, qui communique avec une trompe à mercure, et, de l'autre côté, avec l'appareil mesureur de gaz CO^2 . On fait ensuite le vide à la trompe à mercure, et, en ouvrant le robinet r_3 , on laisse s'échapper un volume de gaz CO^2 capable de remplir entièrement le four.

On refait encore le vide et l'on y introduit un volume

de gaz CO^2 mesuré au moyen de l'appareil mesureur décrit plus haut.

On note le niveau du mercure d'un manomètre mis en communication avec le four et placé entre celui-ci et l'appareil condenseur à gaz; la variation de ce niveau, à la fin de l'opération, indique l'existence possible d'une réaction du gaz CO^2 sur le sulfure employé.

On chauffe ensuite le four à la température voulue et pendant un certain temps.

A la fin de l'opération, les gaz sont pompés par la trompe à mercure et conduits dans l'appareil condenseur, refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone, jusqu'à ce que le vide soit complètement fait. Ceux qui ne sont pas liquéfiés dans ces conditions sont recueillis, à l'aide de la trompe à mercure, dans des éprouvettes pleines de mercure, et analysés.

On démonte ensuite l'appareil, on pèse la nacelle et l'on fait l'analyse de la substance qui y est contenue.

SULFURES DÉCOMPOSABLES PAR L'EAU.

I. — Sulfure de silicium, SiS^2 .

Le sulfure de silicium exige, pour sa préparation, des précautions toutes spéciales lorsqu'on veut l'obtenir à l'état de pureté.

La méthode qui consiste à faire passer, sur du silicium chauffé, un courant de vapeur de soufre a l'inconvénient de fournir, comme l'a montré M. Paul Sabatier ⁽¹⁾, plusieurs sulfures d'aspects variés, dont la réaction trop brusque n'a pas permis la sublimation régulière.

⁽¹⁾ P. SABATIER, *Thèse*, 1880, p. 88; *C. R. Acad. Sc.*, t. XC, 1880, p. 819.

J'ai adopté, pour sa préparation, la méthode qui consiste à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré sur du silicium cristallisé chauffé au rouge vif.

L'appareil dont je me suis servi consiste dans un tube de porcelaine chauffé au moyen d'un four Méker à air comprimé.

Le sulfure se produit rapidement à la température de 1500° et, entraîné par le courant gazeux, vient se condenser sous forme de fines aiguilles blanches dans la partie froide du tube. L'opération dure 3 heures pour transformer 5^g de silicium. A la fin de l'opération, on refroidit dans le même gaz H^2S .

Le sulfure de silicium, ainsi préparé, est blanc, cristallisé en longues aiguilles soyeuses, brillantes et très flexibles, qui ressemblent à l'amiante. L'analyse m'a fourni des chiffres sensiblement théoriques :

	Trouvé.	Théorie pour SiS^2 .
Silicium	30,48	30,62
Soufre.....	69,05	69,38
	<hr/> 99,53	<hr/> 100,00

Action du gaz carbonique. — Le sulfure de silicium, chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique, se transforme en silice avec formation de gaz oxyde de carbone et dépôt de soufre.

La quantité de gaz CO qui a pris naissance et la quantité de soufre déposée prouvent que la réaction a lieu d'après l'équation



Ainsi, en opérant à la température de 900° , j'ai trouvé à la fin de l'expérience, $68^{cm^3},35$ de gaz CO et $08,092$ de soufre, dosé à l'état de sulfate de baryum.

Cette quantité de soufre est sensiblement approchée

de la quantité théorique, qui est 08,097, selon l'équation indiquée.

L'oxyde de carbone a été caractérisé par sa combustibilité : il brûle, sans production d'eau, avec une très faible explosion, à cause de l'air, la couleur de sa flamme étant d'un bleu clair. On l'a dosé en l'absorbant par du chlorure cuivreux ammoniacal.

En chauffant davantage et à une température de 1100°, j'ai trouvé : 121^{cm},2 de gaz CO et 08,170 de soufre, la quantité théorique devant être 08,174 selon l'équation indiquée.

Ayant opéré à des températures moins élevées, j'ai pu constater que la réaction commence vers 350°.

Le Tableau suivant indique les résultats obtenus :

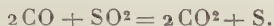
Poids du Si S ² .	CO ² introduit.	CO.	Température.	Durée.
g	cm ³	cm ³	°	
0,1679	123,4	68,35	900	12 heures
0,3692	159,2	121,00	1100	17 »
0,1361	149,0	0,80	350	10 »

L'examen de ce Tableau nous montre que le gaz carbonique a une action assez lente sur le sulfure de silicium, ce gaz devant agir à chaud longtemps pour opérer la transformation complète de celui-ci; et il semble qu'elle soit contrariée par une faible couche de silice qui se forme à la surface du sulfure et qui empêche la transformation du reste, car, si l'on prolonge le temps de chauffage, la proportion de sulfure transformée augmente. Elle augmente aussi avec la température.

Dans aucune expérience, je n'ai trouvé la moindre trace de gaz sulfureux, ce qui prouve que le gaz CO² ne réagit pas sur le soufre à une température élevée.

Ce résultat concorde d'ailleurs avec ce fait que le gaz CO réagit sur le gaz sulfureux en donnant du gaz CO² et un

dépôt de soufre, comme l'a montré Berthelot ⁽¹⁾, suivant l'équation



II. — Sulfure de bore, B²S³.

Le sulfure de bore a été préparé par l'action d'un mélange gazeux d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène sur du bore amorphe, chauffé à la température de 1500°.

Dans le cas du bore, l'hydrogène sulfuré seul se prête mal à la formation du sulfure; il donne un composé très riche en soufre. Pour éviter donc la formation d'un polysulfure, on mélange le gaz hydrogène sulfuré avec de l'hydrogène, qui retarde la dissociation du gaz sulfhydrique, sans l'empêcher complètement ⁽²⁾.

La vitesse du mélange gazeux, ainsi que les rapports des quantités des gaz entre eux, jouent un rôle capital dans la formation du sulfure.

J'ai mesuré la vitesse du courant gazeux, et, après de nombreux tâtonnements, je suis arrivé à des résultats convenables en faisant passer un volume de 25^{cm}³ de gaz hydrogène par minute et un volume de 25^{cm}³ de gaz hydrogène sulfuré en 4 minutes.

L'obstruction du tube de porcelaine, par le dépôt de cristaux, peut être aussi facilement évitée, en forçant pendant quelques instants le volume du courant gazeux, pour entraîner plus loin les cristaux formés, puis en rétablissant la vitesse initiale.

Les cristaux de B²S³, ainsi préparés, se présentent

⁽¹⁾ BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCVI, 1883, p. 298; *Bulletin de la Société chimique*, t. XL, 1883, p. 362.

⁽²⁾ H. GAUTIER, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 1899, p. 363. — WÖHLER et DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1858. — MOISSAN, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXV, 1892, p. 203.

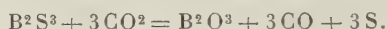
sous forme d'aiguilles blanches, longues de 10^{mm} environ et sans éclat.

Ce sulfure, analysé, a fourni des chiffres sensiblement théoriques :

	Trouvé.	Théorie pour B ² S ³ .
Soufre.....	81,05	81,35
Bore.....	18,10	18,65
	<hr/> 99,15	<hr/> 100,00

Action du gaz carbonique. — Le gaz carbonique réagit de la même manière sur le sulfure de bore que sur le sulfure de silicium.

Il le transforme en anhydride borique, avec dépôt de soufre et formation d'oxyde de carbone, suivant l'équation



La réaction commence à 300°, et la transformation est assez faible à cette température.

Elle est accélérée par la durée du chauffage et par l'élévation de la température; mais elle n'est pas très rapide, étant empêchée par une couche de B²O³ qui prend naissance à la surface et qui arrête la transformation du reste.

Ainsi, un volume de gaz CO², égal à 140^{cm}³,₂, introduit dans le four et chauffé avec la substance pendant 17 heures, n'a subi qu'une transformation de 2,13 pour 100.

En recueillant les gaz à la fin de l'opération, j'ai trouvé 3^{cm}³,₁ de gaz CO.

Sans démonter le four et en continuant le chauffage de la même substance dans un autre volume de gaz CO², égal à 131^{cm}³,₀₇ et à une température de 650°, j'ai trouvé, une fois l'opération finie, 5^{cm}³,₁₄ de gaz CO.

Le volume total de CO dans les deux expériences est donc $8\text{cm}^3,24$, correspondant, d'après l'équation ci-dessus, à une mise en liberté de soufre de $0\text{g},00864$. La nacelle qui contient le sulfure de bore étant attaquée pendant la réaction, son contenu n'est pas complètement soluble dans l'eau, en raison de la silice provenant de l'attaque.

Le soufre se dépose aux deux extrémités du tube sous forme d'une poudre très fine, de couleur blanche.

Après l'avoir soigneusement recueilli, oxydé et précipité par du chlorure de baryum, j'ai trouvé un poids de $0\text{g},00785$, qui est sensiblement approché du chiffre théorique.

Le filtrat a été neutralisé par de l'ammoniaque, ensuite évaporé à peu près à sec, et les résidus ont été repris par de l'acide sulfurique concentré et par de l'alcool méthylique.

Les vapeurs provenant de l'ébullition de ce mélange n'ont pas donné la flamme verte caractéristique du bore; ce qui prouve que le sulfure de bore n'a subi aucune volatilisation à la température où j'ai opéré.

SULFURES INSOLUBLES DANS L'EAU.

I. — Sulfure cuivreux, Cu^2S .

J'ai préparé le sulfure cuivreux par l'action de l'hypo-sulfite de sodium sur le sulfate de cuivre bouillant.

J'ai fait l'analyse de ce sulfure en me servant du procédé Carius pour sa dissolution, et dosant le cuivre par voie électrolytique et le soufre à l'état de sulfate de baryum. J'ai obtenu les résultats suivants :

	Trouvé.		Théorie pour Cu^2S .
Cuivre.....	78,64	78,75	79,85
Soufre.....	21,30	21,20	20,15
	99,94	99,95	100,00

Action du gaz carbonique. — Une expérience faite à la température de 550° avec un poids de sulfure égal à 0g,5575 et le volume de gaz de $121\text{cm}^3,6$ m'a fourni des résultats entièrement négatifs, la durée de chauffage étant 10 heures.

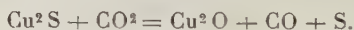
Une autre expérience, à la température de 715° , a donné les résultats suivants :

CO^2 introduit.	Gaz recueillis.	Non absorbés par KOH.	Soufre déposé.
$141\text{cm}^3,5$	$141\text{cm}^3,6$	$0\text{cm}^3,75$	traces

la durée du chauffage étant 12 heures.

Le gaz non absorbé par la potasse brûle avec flamme bleue, sans odeur et sans production d'eau : donc, c'est de l'oxyde de carbone.

La formation du gaz CO et la mise en liberté du soufre indiquent que le gaz CO^2 réagit suivant l'équation



En vérité, en chauffant un poids de Cu^2S égal à 0g,450 à la température de 1060° , pendant 14 heures, j'ai trouvé les résultats suivants :

CO^2 introduit.	Gaz recueillis.	CO.	Soufre.
147,8	147,9	10,5	0,0151

Le gaz CO a été dosé par absorption au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal.

Le poids du soufre déposé, 0g,0151, est assez approché

du poids théorique, qui est 08,0144, indiqué par l'équation ci-dessus, et vérifie donc cette équation.

Après le chauffage, les petits grains de sulfure adhèrent entre eux et prennent une couleur d'une nuance grisâtre.

L'adhérence et le changement de couleur sont d'autant plus prononcés que la température a été plus élevée.

II. — Sulfure de zinc, Zn S.

J'ai employé le sulfure obtenu par précipitation.

L'analyse a fourni :

	Trouvé.	Théorie pour Zn S.
Zinc.....	66,52	67,09
Soufre.....	33,15	32,91
	<hr/> 99,67	<hr/> 100,00

Action du gaz carbonique. — Un poids de sulfure égal à 18,1622 a été chauffé dans un volume de 112cm³,8 de CO², pendant 14 heures, à une température de 600°. Le résultat a été entièrement négatif.

Sans démonter le four, j'ai chauffé la même substance pendant 8 heures à la température de 750°, et j'ai obtenu les résultats suivants :

CO ² introduit.	Gaz recueillis.	CO.	Soufre.
118cm ³ ,5	118cm ³ ,3	1cm ³ ,5	08,00193

Le gaz carbonique réagit donc sur le sulfure de zinc à cette température suivant l'équation



Le poids du soufre indiqué par cette équation doit être égal à 08,00214, qui est sensiblement approché de 08,00193, trouvé pour le soufre mis en liberté, et vérifie l'équation ci-dessus.

III. — Pyrite, FeS_2 .

J'ai reproduit le pyrite par la méthode de Glatz 1 : action du pentasulfure de phosphore sur du chlorure ferrique ⁽¹⁾.

On retire la pyrite des résidus par lavages et lévignations. Vus au microscope, les cristaux ont la forme de cubes, d'octaèdres et de dodécaèdres; leur couleur est jaune comme le laiton. Malheureusement, ces beaux cristaux contiennent beaucoup d'impuretés, provenant tant de l'attaque de la cornue pendant la réaction que des matières premières employées à la préparation; de sorte qu'on ne peut s'en servir pour une recherche scientifique.

Pour mettre les cristaux en état de pureté rigoureuse, j'ai songé à une autre méthode : séparation en utilisant les différences de densité, au moyen des liquides lourds, et j'ai employé l'iodure de méthylène, dont la densité est 3,3, la densité de la pyrite étant 4,5-5,2, celle du pentasulfure de phosphore 2,7 et celle de la silice 2,20.

Les cristaux de pyrite desséchés à l'étuve sont mis dans un verre à pied, contenant de l'iodure de méthylène; la pyrite se dépose au fond, tandis que la majeure partie des impuretés flotte à la surface du liquide, d'où on la retire facilement.

Pour continuer la purification, j'ai employé le tube de Thoulet.

Cette opération, répétée à plusieurs reprises, permet d'obtenir des cristaux d'une pureté rigoureuse.

Analyse. — Le fer étant dosé à l'état d'oxyde et le soufre à l'état de sulfate de baryum, j'ai obtenu les chiffres suivants :

(1) GLATZEL, *Ber. chem. Gesells.*, t. XXIII, 1890, p. 37.

	Trouvé.	Théorie pour FeS^2 .
Fer	46,48	46,54
Soufre.....	53,45	53,46
	<u>99,93</u>	<u>100,00</u>

Nouveau procédé de préparation. — Le pentasulfure de phosphore, qu'on emploie pour la préparation de la pyrite par la méthode indiquée, est loin d'être pur lorsqu'il provient du commerce.

Pour modérer la violence de la réaction entre les deux métalloïdes phosphore et soufre, on les mélange avec du sable.

On est obligé de recourir au sable, même quand on prépare soi-même, au laboratoire, ce corps, en se servant du phosphore blanc et du soufre ⁽¹⁾; en sorte que la pyrite obtenue en employant le pentasulfure de phosphore contient toujours du sable.

Pour écarter cet inconvénient, j'ai songé à remplacer le pentasulfure par d'autres substances et, après certains tâtonnements, j'ai trouvé deux corps qui se comportent parfaitement bien pour la préparation du bisulfure de fer.

Ce sont les pentasulfures de potassium et de sodium, qui réagissent sur le protochlorure de fer en donnant naissance au bisulfure FeS^2 .

J'ai procédé de la manière suivante :

Un mélange intime et bien pulvérisé de protochlorure de fer et de pentasulfure de potassium ou de sodium est introduit dans une cornue de grès à tubulure.

La cornue, plongée dans un bain de sable, est chauffée sur un four à gaz, au rouge, pendant 3 heures. On remarque, pendant le chauffage, un faible dégagement gazeux.

⁽¹⁾ ISAMBERT, *C. R. Acad. Sc.*, t. XCVI, 1883, p. 1499.

Après le refroidissement, on casse la cornue; on trouve sur le col du soufre fondu, tandis que, au fond, on voit une substance gris noir, avec des points légèrement brillants.

Cette substance, qui renferme le bisulfure de fer, a été soumise à la même opération de purification que dans le premier cas.

Analyse. — Un poids de bisulfure de fer, ainsi préparé, égal à 0^g,3009, est dissous dans l'eau régale, évaporé à sec, et chauffé ensuite avec de l'acide azotique pour porter le sel au maximum. La solution est diluée dans une fiole jaugée à 250^{cm}³.

Le fer a été dosé de deux manières différentes :

1^o Une partie aliquote de 50^{cm}³, a été simplement évaporée à sec dans une capsule de platine, calcinée et ensuite pesée.

On a trouvé un poids de Fe²O³ égal à 0^g,0393, soit, pour les 250^{cm}³, 0^g,1965, ce qui représente un poids de fer égal à 0^g,1377.

Ce chiffre rapporté au chiffre qui représente le poids de la substance donne 45,76 pour 100 de fer.

2^o Une autre partie de 100^{cm}³ de la solution a été précipitée par de l'ammoniaque.

On trouve : 0^g,0804 de Fe²O³, soit, pour les 250^{cm}³, 0^g,120, ce qui représente 0^g,140 de fer, chiffre qui, rapporté au poids considéré, 0,3009 de substance, donne 46,52 pour 100 de fer.

La moyenne de ces deux dosages est 46,14 pour 100.

Le soufre a été dosé sur une partie aliquote, de 50^{cm}³, à l'état de sulfate de baryu

On trouve un poids de sulfate de 0^g,2362, soit 0^g,03245 de soufre et pour le tout 0^g,1622 de soufre.

Ce chiffre, rapporté au poids considéré, donne 53,91 pour 100 de soufre.

On a donc :

	Trouvé.	Théorie pour FeS^2 .
Fer.....	46,14	46,54
Soufre.....	53,91	53,46
	<hr/> 100,05	<hr/> 100,00

Action du gaz carbonique. — Un poids de substance égal à 18,8341 est chauffé, pendant 17 heures, à la température de 650°, dans un volume de 133^{cm}³,8 de gaz CO^2 .

A la fin de l'expérience, le mercure du manomètre revient à un niveau un peu plus bas que le niveau primitif, en raison de la variation de la pression atmosphérique. Le soufre, sous forme d'une poudre jaune, abondante, se condense aux extrémités du four.

Les gaz, pompés et analysés, ont fourni les chiffres suivants :

Gaz recueillis.	CO^2 .	CO.
134 ^{cm} ³, 2	129,8	4,48

2^{cm}³ de CO ont été brûlés à la flamme, et 2^{cm}³,48 ont été absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal.

La substance présente une nuance plus foncée, sans éclat et sans propriétés magnétiques. Vue au microscope, on y distingue des cristaux cubiques imparfaits, ayant les angles et les côtés rodés.

Pour constater la température à laquelle commence la réaction, j'ai chauffé un poids de pyrite égal à 18,4451 pendant 20 heures à 400°; en voici les résultats obtenus :

CO^2 introduit.	Gaz recueillis.
136 ^{cm} ³, 84	136,30

Le gaz recueilli contient :

CO^2 .	CO.
135,8	1,52

Sans démonter le four, j'ai chauffé la même substance

15 heures dans un nouveau volume de gaz carbonique égal à $129\text{cm}^3,60$, à la température de 950° , et les résultats trouvés furent :

Gaz recueillis.	CO^2 .	CO .
129,02	120,0	$9\text{cm}^3,31$

La substance, après réaction, pèse $18,0806$; on a donc une diminution de poids égal à $08,3645$.

La nuance de la substance est moins foncée que dans le premier cas, et il lui manque aussi les propriétés magnétiques.

Le soufre, condensé en abondance aux extrémités du four, a été soigneusement recueilli, oxydé et dosé à l'état de sulfate de baryum.

On a trouvé un poids de sulfate égal à $28,591$, soit $08,3559$ de soufre.

Cette grande quantité de soufre montre que le gaz carbonique n'a pas réagi directement sur la pyrite, autrement le poids du soufre mis en liberté aurait dû être beaucoup plus petit.

Si l'on se rappelle que la pyrite se décompose par la chaleur, avec mise en liberté du soufre, les choses sont bien concordantes. On doit donc, tout d'abord, considérer l'action de la chaleur.

Sous l'action de la chaleur, la pyrite perd du soufre, pour former d'autres sulfures moins sulfurés, suivant la température; vers 1000° , c'est-à-dire à la température où j'ai opéré, elle se transforme suivant l'équation



Le gaz carbonique réagit ensuite sur le monosulfure de fer, avec mise en liberté de soufre et dégagement de gaz CO :



(1) STOMMEYER, *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. XVII, p. 271.

En vérité, le poids du soufre que doivent mettre en liberté les $10\text{cm}^3,83$ de gaz CO dégagé, d'après cette dernière équation, est égal à $0\text{g},015$; et, d'après la première équation, le poids du soufre mis en liberté par $1,4451$ de pyrite est égal à $0\text{g},3371$.

La somme de ces chiffres donne $0,3521$, qui est assez approché de $0,3559$, le poids du soufre trouvé.

La nacelle contenant la substance après réaction a été chauffée, à 600° , dans un tube de verre, dans un courant d'hydrogène. L'eau formée par la réduction de l'oxyde de fer est absorbée dans des tubes remplis de chlorure de calcium récemment fondu. La différence de poids, avant et après la réaction, fournit un chiffre égal à $0\text{g},011$, ce qui représente un poids de protoxyde de fer égal à $0\text{g},039$; le poids théorique du protoxyde d'après l'équation citée est $0\text{g},034$.

Chauffée à la température de 1100° , la substance présente, après la réaction, un aspect bronzé, et devient très magnétique; il est probable qu'à cette température l'oxyde magnétique de fer prit naissance, suivant l'équation



L'action du gaz carbonique est assez lente, eu égard au faible volume de gaz CO qui se dégage dans un temps assez long de chauffage.

En ce qui concerne les sulfures d'argent Ag^2S , d'antimoine Sb^2S^3 , de bismuth Bi^2S^3 et de cadmium CdS , le gaz CO^2 n'a eu aucune action chimique.

SULFURES SOLUBLES DANS L'EAU.

Sulfures alcalins.

Les sulfures des métaux alcalins ont été préparés à l'état anhydre et rigoureusement pur, par l'action des vapeurs

de soufre sur les vapeurs du métal, en prenant des précautions tout à fait spéciales ⁽¹⁾.

L'analyse de ces corps a été faite, en ouvrant sous l'eau la pointe de la branche où ils ont pris naissance; la dissolution s'effectue immédiatement, avec dégagement de chaleur, en donnant un liquide parfaitement limpide et incolore, qu'on oxyde au moyen d'eau oxygénée pure en présence d'ammoniaque.

Le soufre dosé à l'état de sulfate de baryum et le métal à l'état de sulfate métallique ont fourni des chiffres sensiblement approchés des chiffres théoriques :

	Na ² S.		K ² S.	
	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Soufre.....	41,03	41,08	29,06	29,09
Métal.....	58,86	58,92.	70,56	70,91

	Rb ² S.		Cs ² S.	
	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
Soufre.....	15,92	15,80	11,03	10,75
Métal.....	84,12	84,20	88,32	89,25

Action du gaz carbonique. — Tous les sulfures alcalins absorbent le gaz carbonique pour donner naissance à des carbonates, avec dégagement des gaz CO et COS et avec dépôt de soufre qui réagit ensuite sur les carbonates.

Les trois derniers sulfures : K²S, Rb²S et Cs²S, se comportent tout à fait de la même manière; le sulfure Na²S en diffère par le fait que le volume du gaz COS est deux fois plus grand que dans le cas des autres sulfures alcalins. L'absorption du gaz CO² commence à une température assez basse, à 220°. Elle est assez rapide au début; mais ensuite elle devient tellement lente, qu'elle se poursuit

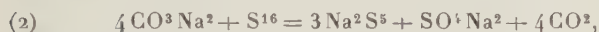
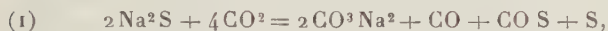
⁽¹⁾ E. RENGADE et N. COSTEANU, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVI, 1913, p. 793.

même pendant 150 heures de chauffage à la température de 350°.

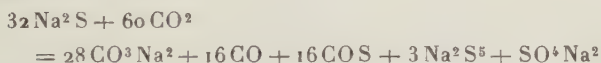
Pour mettre en évidence la seconde phase de la réaction, j'ai chauffé la substance seule, après avoir pompé les gaz à la suite d'une expérience, en faisant ainsi le vide dans l'appareil.

J'ai remarqué un dégagement notable de gaz carbonique et des traces d'oxyde de carbone et d'oxysulfure de carbone, provenant, soit d'une faible réaction de ce gaz CO^2 dégagé sur le sulfure K^2S non transformé, soit du fait que ces traces de gaz sont occlus dans la substance et proviennent de la première phase de la réaction.

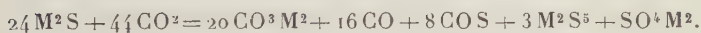
On a ainsi, pour le monosulfure Na^2S , les équations :



d'où l'on déduit

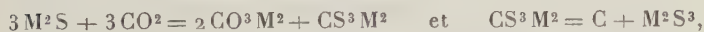


et, pour les sulfures K^2S , Rb^2S et CO^2S , l'équation



La nacelle contient, l'expérience finie, une substance jaune brun, avec une apparence noire, en raison des traces de carbone qui ont pris naissance pendant la réaction.

La présence des traces de carbone s'explique soit en admettant, en plus du carbonate, la formation de traces de sulfocarbonate, qui se décompose ensuite en carbone et polysulfure



soit en supposant que l'on a : $\text{COS} + \text{CO}^3\text{M}^2 = \text{SO}^4\text{M}^2 + 2\text{C}$.

Les équations plus haut citées ont été établies en chauffant des poids connus de sulfures dans des volumes connus de gaz carbonique, et en faisant, à la fin de l'expérience, l'analyse des gaz dégagés et de la substance trouvée dans la nacelle.

Une expérience effectuée à 300° avec un volume de 266^{cm}³,09 de gaz carbonique et un poids de sulfure de 0^g,5166 m'a fourni les résultats suivants :

$$\text{CO} = 36^{\text{cm}^3},41; \text{COS} = 34^{\text{cm}^3},1 \quad \text{et} \quad \text{CO}^2 \text{ absorbé} = 141^{\text{cm}^3},27.$$

En chauffant ensuite la substance seule dans le vide, j'ai trouvé un dégagement de 2^{cm}³,4 d'oxyde de carbone, 2^{cm}³,3 d'oxysulfure de carbone et 5^{cm}³,33 de gaz carbonique.

On a donc, au total, 38^{cm}³,7 de gaz oxyde de carbone, 36^{cm}³,5 d'oxysulfure de carbone et 135^{cm}³,14 de gaz carbonique qui a été réellement absorbé, ce qui représente 0^{mol},00607 de CO², 0^{mol},00172 de CO et 0^{mol},00162 de COS.

Après la réaction, on constate une augmentation de poids de la substance égal à 0^g,1385.

La substance a été dissoute dans l'eau, la solution filtrée pour être débarrassée des traces de carbone, et ensuite diluée à 250^{cm}³. On a dosé, sur des prises d'essais, le carbonate, le sulfate, les polysulfures et les sulfures.

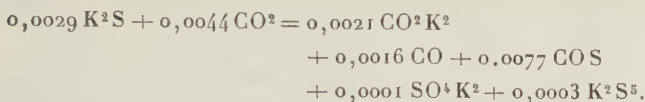
On a ainsi trouvé :

0^g,2948 de carbonate de soude, soit 0^{mol},00278; 0^g,02273 de sulfate de soude, soit 0^{mol},00016; 0^g,0528 de pentasulfure de sodium, soit 0^{mol},00025 et 0^{mol},00329 de monosulfure de sodium, qui, retranchées du nombre de molécules indiqué par le poids du sulfure employé, donnent 0^{mol},00331 de monosulfure de sodium qui a réagi.

Ces chiffres trouvés par l'analyse vérifient de très près l'équation indiquée.

Quant aux autres sulfures, j'ai obtenu les résultats

suivants :



Un poids de K^2S de 0g,5396, chauffé pendant 150 heures à la température de 350°, avec un volume de gaz CO^2 égal à 1246^{cm³},79, a fourni un dégagement de CO égal à 36^{cm³},98, soit 0^{mol}, 00168, de COS égal à 17^{cm³},43, soit 0^{mol},00077, et une absorption de gaz CO^2 égale à 99^{cm³},15, soit 0^{mol},0042. La substance trouvée dans la nacelle, analysée, a fourni les chiffres suivants : 0g,298 de CO^3K^2 , soit 0^{mol},0021; 0g,0242 de SO^2 , soit 0^{mol},0013; et 0g,0868 de K^2S^5 , soit 0^{mol},00036. Ce qui conduit à une équation qui est sensiblement approchée de l'équation plus haut citée.

Une expérience effectuée à 350°, avec un volume de 230^{cm³},5 de gaz carbonique et un poids de Rb^2S de 0g,8542, a fourni les chiffres suivants :

100,82 de gaz CO^2 absorbé, soit 0,004501	^{cm³}	^{mol}
37,95 de gaz CO dégagé, soit 0,00169		
15,04 de gaz COS dégagé, soit 0,00690		

et puis : 0g,489 de carbonate de rubidium, soit 0^{mol},0021; 0g,03057 de sulfate de rubidium, soit 0^{mol},00015; 0g,072 de pentasulfure de rubidium, soit 0^{mol},000215 et 0^{mol},00181 de Rb^2S qui n'ont pas réagi, et qui, retranchées du nombre des molécules indiqué par le poids du Rb^2S employé, donnent 0^{mol},002398 de Rb^2S .

Ces chiffres vérifient sensiblement l'équation.

Pour le sulfure Cs^2S , l'expérience a été effectuée avec un poids de Cs^2 égal à 0g,8627, que j'ai chauffé à une température de 350°, dans un volume de gaz CO^2 égal à 232^{cm³},5.

J'ai trouvé, l'expérience finie, 0g, 6914 de carbonate, 0g,1818 de polysulfure et 0g,0315 de sulfate, chiffres qui

vérifient à peu près l'équation plus haut citée, qui exige : 08,6512 de carbonate, 08,1277 de polysulfure et 08,0361 de sulfate.

Il est nécessaire de remarquer que, si le gaz carbonique n'est pas suffisamment sec, l'absorption est presque complète, et, si l'on fait abstraction des petites traces de CO qui s'en dégage, on est conduit à admettre la formation d'un thiocarbonate $\text{CO}^2\text{M}^2\text{S}$.

On voit donc, en résumé, que les sulfures décomposables par l'eau, et certains sulfures insolubles, se comportent vis-à-vis du gaz carbonique comme des composés réducteurs, en lui prenant l'oxygène, pour former du gaz CO, avec formation d'oxydes et mise en liberté du soufre.

Quelques sulfures insolubles n'ont aucune action chimique; le gaz CO^2 agit, pour ces corps, à la manière du vide. En utilisant ce fait, nous pouvons réaliser, pour quelques-uns de ceux-ci, leur transformation de l'état amorphe à l'état cristallisé, à une température convenable.

Contrairement aux sulfures décomposables et insolubles, les sulfures solubles absorbent le gaz carbonique pour former des carbonates.

SYNTHÈSE DE POLYPEPTIDES PAR ACTION DE LA GLYCERINE SUR LE GLYCOCOLLE : ÉTUDE DYNAMIQUE ;

PAR M. L.-C. MAILLARD.

Dans un précédent Mémoire ⁽¹⁾, j'ai fait connaître, au point de vue purement qualitatif, les résultats que m'a donnés la condensation des molécules de glycolle

(¹) L.-C. MAILLARD, *Synthèse de polypeptides par action de la glycérine sur le glycolle* (Ann. de Chim., 9^e série, t. I, 1914, p. 519).

par l'action de la glycérine, méthode nouvelle de synthèse qui m'a permis d'obtenir une série de polypeptides, tous de rang pair, où les chaînons glycyliques sont unis au nombre de 2, 4, 6, 8. Le présent Mémoire est consacré à une étude dynamique de cette réaction peptidogène, étude où j'ai examiné la marche dans le temps des diverses transformations par lesquelles les substances de la série passent les unes aux autres, puis l'influence remarquable de la proportion de glycérine sur l'obtention de chaînes polyglycyliques courtes ou longues, enfin l'interprétation plausible que l'on peut présenter, provisoirement au moins, du mécanisme de la réaction.

CHAPITRE I.

MARCHE DE LA RÉACTION PEPTIDOGÈNE.

Disposition de l'expérience. — On choisit 25 petits tubes cylindriques à fond plat, aussi semblables que possible, de même diamètre intérieur 28^{mm}, et de hauteur égale 60^{mm}.

Chacun des 25 tubes reçoit d'abord 10g,00 de glycérine pure commerciale à 30° B., pesés au demi-centigramme près, sauf l'un d'eux (tube n° 0) qui ne reçoit que 5g,00 de glycérine. Puis on pèse 50g,00 de glyocolle pur, pulvérisé et séché d'abord à 110°, puis dans le vide sulfurique; on introduit ce glyocolle dans un ballon jaugé de 250^{cm}³, on effectue la dissolution par de l'eau chaude remplissant presque la capacité du ballon, et l'on réalise l'affleurement aussitôt que la température s'est équilibrée avec celle du laboratoire (18° environ). Avec une pipette, on introduit alors, aussi rapidement que possible, 10^{cm}³ de solution, soit 2g,00 de glyocolle, dans chacun des 24 tubes. Il reste suffisamment de solution pour en puiser facilement 5^{cm}³ et les verser dans le tube n° 0. Il faut se hâter de faire cette répartition, car le glyocolle, qui se trouve

en solution sursaturée, commencerait bientôt à cristalliser, ce qui fausserait les prises d'essai.

Avec une fine baguette de verre, on agite le contenu de chacun des tubes jusqu'à mélange homogène, on retire la baguette, et l'on fait couler lentement le long de ses parois 1 cm³ d'eau distillée qui vient tomber à la surface du liquide. Dans ces conditions on peut abandonner les tubes jusqu'au lendemain sans crainte de cristallisation.

Le tube n° 0 est mis de côté comme témoin pour servir à contrôler le dosage du glycolle par la méthode au formol. Les 24 autres sont installés côte à côte sur la tablette d'une étuve à air, dont le thermomètre T occupe l'un des angles, suivant la figure ci-contre.

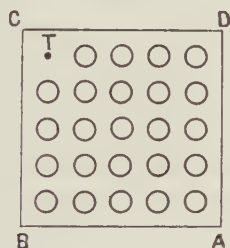
L'étuve étant allumée le matin à 6^h 55^m, on règle à la main le robinet du gaz de telle façon que la température s'élève progressivement sans trop de précipitation, afin de permettre au contenu des tubes de s'équilibrer approximativement à la température indiquée par le thermomètre. A 7^h 31^m (37 minutes), le thermomètre passe à 125°; à ce moment on commence à voir quelques stries de vapeur à la surface des tubes; on retire le tube n° 1 et l'on referme rapidement l'étuve. A 7^h 57^m (1 heure 2 minutes), le thermomètre passe à 150°; on retire rapidement le tube n° 2, et l'on baisse le gaz pour ralentir l'élévation de la température.

A 8^h 45^m (1 heure 50 minutes), le thermomètre atteint 175°, et des bulles gazeuses commencent à se former au sein du liquide, pour venir crever à la surface. On retire rapidement le tube n° 3, et l'on règle le feu en manœuvrant à la main le robinet de gaz, pour maintenir autant que possible la température constante à 175°. Pendant toute la journée, le thermomètre s'est maintenu très sensiblement vers 175°, n'oscillant guère qu'entre 173° et 177°. Une ou deux fois seulement, par suite de variations dans la pression du gaz, le thermomètre a atteint

170° ou 180°, mais pendant un temps assez court pour ne pas influencer sensiblement la température des masses sirupeuses en réaction.

A partir de 8^h45^m, la température étant maintenue à 175°, on retirait un tube de demi-heure en demi-heure, c'est-à-dire à 9^h15^m (tube 4), 9^h45^m (tube 5), 10^h15^m (tube 6), et ainsi de suite jusqu'à 7^h15^m du soir, après 10 heures et demie de séjour à 175° (tube 24).

Fig. 1.



Pendant l'échauffement de l'étuve jusqu'à 175° (1 heure 50 minutes), on n'a observé à peu près aucun changement, sauf quelques stries réfringentes de l'atmosphère en contact avec les tubes, indiquant déjà une volatilisation de l'eau. C'est seulement vers le moment où l'étuve parvient à 175° qu'on voit les bulles de vapeur se former au sein du liquide et crever à la surface : dès lors le niveau dans les tubes commence à baisser sensiblement.

Après 1 heure et demie à 2 heures à 175°, on commence à voir les tubes prendre une légère teinte blonde, qui s'accroît lentement et progressivement jusqu'à la fin de la cinquième heure. A ce moment, qui paraît coïncider avec la fin de la baisse de niveau dans les tubes, c'est-à-dire avec la fin de la volatilisation de l'eau, les tubes prennent en quelques minutes une teinte brun foncé, qui va en s'accroissant pendant une heure ou deux, le contenu de tous les tubes formant alors, après refroidissement, une

pâte épaisse d'un brun foncé presque noir, avec un peu de fluorescence verdâtre.

En même temps que le produit se met à brunir intensément, il commence à dégager des vapeurs odorantes (diacipipérazine) qui se condensent dans l'atmosphère du laboratoire en un brouillard blanc, et se déposent en enduit blanc sur les vitres et divers objets.

Il convient d'observer que la température n'est pas rigoureusement uniforme dans toute l'étuve; car, à l'époque où le contenu des tubes commence à brunir, il est facile de remarquer que les tubes voisins du thermomètre dans la région de l'angle C progressent un peu plus vite que les autres, dont la marche s'échelonne à peu près régulièrement de la région C à la région A. Cette inégalité provient évidemment d'une inégale perte de chaleur par les quatre parois latérales de l'étuve. L'étuve étant installée sur une paillasse dans un angle du laboratoire, la paroi BC est voisine d'une cloison de briques, la paroi CD est adossée à la garniture métallique d'une fenêtre, la paroi DA est à l'air libre, elle est en porcelaine et fonte comme les précédentes, tandis que la paroi AB, à l'air libre également, est formée que par la vitre de l'étuve. On conçoit donc que le refroidissement extérieur soit plus grand dans la région A que dans la région C.

Pour remédier à cet inconvénient, on a pris soin, au cours de l'expérience, de retirer successivement les tubes en commençant par la région A et progressant régulièrement vers la région C. De cette façon, l'ordre de succession des phénomènes est entièrement respecté, et l'allure générale des courbes que nous allons étudier plus loin n'est pas troublée. Tout au plus, faudrait-il apporter une légère correction numérique dans les paramètres de ces courbes, si l'on voulait les calculer mathématiquement, ce qui n'est pas notre but.

A mesure que les tubes sortis de l'étuve étaient suffi-

samment refroidis, leur contenu était dissous dans l'eau chaude et transporté, avec les lavages, dans un ballon jaugé de 100cm^3 , qu'on refroidissait rapidement dans l'eau, et dont on complétait le volume à 100cm^3 dès qu'il avait repris la température du laboratoire. Pour les premiers tubes, cette dissolution était parfaitement limpide; pour les tubes 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, elle renfermait en suspension quelques fines granulations noirâtres dont nous examinerons plus loin la nature, et en quantité d'ailleurs insignifiante.

La série des échantillons 1 à 24, ainsi portés à 100cm^3 de solution, a servi à faire un certain nombre de titrages et d'évaluations comparatives. On y a joint, comme point de repère, les résultats fournis par le tube témoin n° 0, après que son contenu eut été porté à 50cm^3 de solution. Sur chaque échantillon ont été dosés : le glyocolle resté intact, puis le glyocolle retrouvé après hydrolyse des anhydrides qui avaient pu se former, enfin l'azote total encore contenu dans l'échantillon, ce qui donne la perte par volatilisation dans les dernières heures, perte traduite aussi en glyocolle. De plus, des évaluations comparatives ont permis, sinon de mesurer en valeur absolue, du moins de suivre approximativement la formation de la matière colorante brune, ainsi que celle du corps biurétique (triglycyl-glycine) que l'on trouve à la phase moyenne de l'expérience.

Évaluation approximative de la matière colorante. —

La solution des n°s 0, 1, 2, 3, 4, 5 est absolument incolore. Les n°s 7 et 8 présentent un très léger ton jaunâtre, et les n°s 6 et 9 un ton du même genre, un peu plus accentué, et dont on peut évaluer l'intensité à environ 2 fois celle des échantillons n°s 7 et 8. Si l'on prend ces très faibles colorations comme point de départ, on peut attribuer aux n°s 7 et 8 la valeur 1, et aux échantillons 6 et 9 la valeur 2.

Les comparaisons suivantes ont été faites au colorimètre Duboscq, après que l'égalité d'éclairement des deux plages de ce colorimètre eut été contrôlée en intervertissant la place de ses cuves garnies de liquides colorés. On trouve ainsi que pour égaler la teinte d'une colonne de l'échantillon n° 10 épaisse de 25^{mm}, il faut environ 73^{mm} de la solution n° 9. Le n° 10 est donc environ 3 fois plus coloré que le n° 9, et on lui attribue la valeur 6.

Les échantillons nos 10, 11, 12, 13 forment un groupe de teintes très comparables, sauf l'intensité, et dont la plus intense rappelle celle de l'urine humaine normale. Le colorimètre a fourni dans ce groupe l'égalité de teinte pour les épaisseurs suivantes : n° 10, 45^{mm}; n° 11, 24^{mm}; n° 12, 17^{mm}; n° 13, 15^{mm}.

D'où l'on calcule, en prenant pour le n° 10 la valeur 6, les valeurs 11,25 pour le n° 11, 16 pour le n° 12, 18 pour le n° 13.

A partir d'ici, il se produit une variation brusque et intense dans la coloration, qui devient brune et si foncée que les liquides, placés dans des flacons de 150^{cm}³, paraissent presque complètement opaques.

La comparaison colorimétrique entre cette série et la série précédente devient très aléatoire, à cause du changement de la teinte, qui passe du jaune orangé au brun café. Néanmoins, en essayant d'apprécier l'équivalence des teintes, on arrive à déterminer la correspondance des épaisseurs suivantes :

Solution n° 13.

^{mm}

50,0 correspondent à.....

85,0 »

Solution n° 14.

^{mm}

2,8

4,5

La première détermination donne pour l'intensité de coloration du n° 14 la valeur $18 \times \frac{50,0}{2,8} = 320$; la seconde détermination donne $18 \times \frac{85,0}{4,5} = 340$. On attribue à la

teinte n° 14 l'intensité 330, moyenne des deux déterminations. De la même façon, on trouve que 2^{mm},1 de la solution n° 15 équivalent à peu près à 85^{mm} de la solution n° 13, ce qui donne pour le n° 15 une intensité de 730 approximativement.

La solution n° 15 est alors prise comme étalon pour l'évaluation des suivantes, opération qui est relativement aisée, car les nuances sont alors très comparables. On trouve les équivalences suivantes :

10,0	de solution n° 15	équivalent à	2,8	de solution n° 16
10,0	»	n° 15	»	2,8 » n° 17
10,0	»	n° 15	»	4,2 » n° 18
10,0	»	n° 15	»	5,0 » n° 19
10,0	»	n° 15	»	2,4 » n° 20

De ces lectures on déduit les valeurs suivantes :

Numéro.

$$\begin{aligned}
 16. & \dots\dots\dots 730 \times \frac{10,0}{2,8} = 2607, \\
 17. & \dots\dots\dots 730 \times \frac{10,0}{2,8} = 2607, \\
 18. & \dots\dots\dots 730 \times \frac{10,0}{4,2} = 1738, \\
 19. & \dots\dots\dots 730 \times \frac{10,0}{5,0} = 1460, \\
 20. & \dots\dots\dots 730 \times \frac{10,0}{2,4} = 3042.
 \end{aligned}$$

Il est en apparence singulier de constater que les solutions n°s 18 et 19 contiennent moins de matière brune que les solutions n°s 16 et 17, où la réaction a été moins prolongée. Mais il faut remarquer que dans les solutions 18 et 19 (et même un peu déjà dans la solution 17) se trouvent en suspension quelques fines parcelles solides contenant de la matière colorante fixée sur les granulations de l'anhydride polyglycylique insoluble. Les solutions ont donc perdu par précipitation une partie de leur matière

brune, bien que l'œil n'y remarque aucune différence appréciable en couche épaisse, tellement le liquide est foncé. Aussi l'évaluation colorimétrique des solutions 17, 18, 19, même approximative, est-elle illusoire ?

Pour une raison ignorée, la solution 20 ne présente guère de granulations indissoutes, aussi le chiffre colorimétrique est-il encore plus élevé. Mais dans les liquides 21, 22, 23, 24, une partie de la matière brune s'est précipitée, et l'évaluation colorimétrique n'a pas été tentée.

Les chiffres représentant le développement progressif de la matière colorante peuvent être réunis dans le Tableau suivant :

Évaluation approximative de la matière colorante :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Intensité relative de la coloration.
0.....	Témoin non chauffé	
1.....	Passage à 125°	
2.....	Passage à 150°	
3.....	Arrivée à 175°	
4.....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	
5.....	1 »	
6.....	$1\frac{1}{2}$ »	2
7.....	2 »	1
8.....	$2\frac{1}{2}$ »	1
9.....	3 »	2
10.....	$3\frac{1}{2}$ »	6
11.....	4 »	11
12.....	$4\frac{1}{2}$ »	16
13.....	5 »	18
14.....	$5\frac{1}{2}$ »	330
15.....	6 »	730
16.....	$6\frac{1}{2}$ »	2600
17.....	7 »	(2600)
18.....	$7\frac{1}{2}$ »	(1740)
19.....	8 »	(1460)
20.....	$8\frac{1}{2}$ »	3040
21.....	9 »	X
22.....	$9\frac{1}{2}$ »	X
23.....	10 »	X
24.....	$10\frac{1}{2}$ »	X

Évaluation approximative de la substance biurétique (triglycyl-glycine). — En l'absence d'une méthode précise capable de fournir un véritable dosage de la triglycyl-glycine dans chacun des échantillons, il m'a semblé néanmoins très important d'être renseigné d'une manière approchée sur les variations quantitatives de cette substance, en prenant pour base d'une évaluation sommaire l'intensité de la réaction du biuret fournie par chacune des 25 solutions.

Mais cette intensité elle-même ne peut pas être déterminée au colorimètre, car on aurait à comparer des nuances toujours différentes. La triglycyl-glycine donne en effet une magnifique réaction rose carmin; mais lorsqu'on verse un alcali et un sel cuivrique dans une solution de glyocolle, on obtient un liquide de couleur bleu céleste intense. Dans un mélange de triglycyl-glycine et de glyocolle, ce qui est le cas d'un certain nombre des 25 échantillons, c'est la réaction rose de la triglycyl-glycine qui se montre d'abord, dès les premières traces de cuivre, mais la réaction bleue du glyocolle vient s'y superposer lorsqu'on continue à verser du cuivre. Si même on ajoute un excès de cuivre dans une solution de triglycyl-glycine exempte de glyocolle, on aurait néanmoins une teinte violette, due en partie à de fines parcelles d'hydrate cuivrique bleu qui reste longtemps en suspension ou pseudo-solution.

On ne peut donc traiter la série des échantillons par une quantité constante de cuivre, prise en excès, puis comparer au colorimètre l'intensité des teintes : on aurait, non pas une même teinte rose d'intensité variable, mais bien une gamme de nuances différentes allant du violet rose au bleu violet, et ne se prêtant pas à une comparaison d'épaisseurs au colorimètre Duboscq.

Cependant on peut baser une évaluation approximative sur ce fait que, dans un mélange de triglycyl-glycine et de glyocolle, c'est d'abord la triglycyl-glycine seule qui

fixe le cuivre en donnant une coloration rose pur, tandis que le glyocolle n'intervient qu'ensuite pour donner à l'ensemble un ton violet virant de plus en plus vers le bleu. Il est donc évident qu'une solution mixte de ce genre sera d'autant plus riche en triglycyl-glycine qu'elle pourra supporter une quantité plus grande de cuivre tout en conservant la teinte rose pur, et sans commencer de virer au violet.

J'ai donc prélevé, de chacune des 25 solutions, 5^{cm³} qui ont été placés dans un petit tube à essai (tous ces tubes étant semblables de forme et de calibre); puis chaque prise d'essai a reçu 2^{cm¹} de soude à 32° B., et enfin un nombre variable de gouttes d'une même solution de sulfate de cuivre versée avec le même compte-gouttes (la solution était à 35^g de CuSO^¹, 5 H²O par litre, et le compte-gouttes donnait 42,4 gouttes par centimètre cube). En agitant le tube à essai après chaque addition de cuivre, on peut déterminer assez facilement le moment où le liquide commence à virer au violet : si l'on ne peut prétendre que le nombre de gouttes de solution cuivrique qu'il a fallu verser pour arriver à ce point soit exactement proportionnel à la quantité de triglycyl-glycine, il est néanmoins évident qu'il varie dans le même sens.

En essayant ainsi les 25 échantillons successifs, on constate que les premiers donnent, dès la première goutte de solution cuivrique, la teinte bleue du glyocolle pur, sans aucun ton violet : ils ne contiennent pas trace de corps biurétique. Pour l'échantillon n° 6, on peut se demander si la coloration produite par la première goutte de solution cuivrique est bien d'un bleu exactement semblable aux colorations précédentes, mais il ne s'agit encore que d'un soupçon assez vague. Le premier échantillon qui contienne avec certitude des traces de corps biurétique est le n° 9 : la première goutte de solution cuivrique produit une coloration presque bleue, mais qui par rapport

aux précédentes montre cependant un virage reconnaissable, quoique très léger, vers le violet : le n° 9 renferme certainement des traces de triglycyl-glycine.

Les n°s 10, 11, 12, 13 donnent une belle réaction biurétique, d'intensité croissante, dont la teinte reste d'un rose bien pur tant qu'on n'y verse pas plus de 3, 6, 10, 15 gouttes, respectivement, de solution cuivrique; au delà, l'addition prolongée du cuivre fait passer la teinte au violet.

Avec le n° 14, on aborde les solutions dont la coloration naturelle, d'un brun noir foncé, rend illusoire toute espèce de réaction colorée. Néanmoins j'ai pu continuer assez aisément l'évaluation approchée de la substance biurétique, grâce au noir animal. Dans un tube à essai on prend une forte pincée de noir, puis 10^{cm}³ environ de la solution à étudier; on agite bien, on chauffe progressivement jusqu'au voisinage de l'ébullition, et l'on répète encore deux fois ce chauffage rapide, à 5 minutes d'intervalle; le liquide est alors filtré, et se trouve débarrassé de la matière brune : il ne présente plus qu'une teinte jaune analogue à celle de l'urine, mais avec forte fluorescence verdâtre. On peut alors y suivre assez facilement l'allure des colorations produites par le sel cuivrique en présence de soude. Je n'entends pas dire que le noir n'aurait pas retenu la plus minime fraction de la substance biurétique, je l'ignore; mais on peut se convaincre, en comparant les chiffres, que dans le cas où une certaine fraction de triglycyl-glycine aurait disparu, elle ne pourrait être que petite et sans influence sur les évaluations actuelles.

La teneur en triglycyl-glycine et l'intensité de la réaction du biuret augmentent maintenant d'une façon telle que, pour apprécier commodément la montée et le virage de la teinte, il est utile de procéder par additions de 5 gouttes à la fois de la solution cuivrique. C'est ainsi que le maxi-

mun de la teinte rose, avant virage au violet, est obtenu pour les échantillons n^{os} 14, 15, 16, 17, avec 25, 45, 55, 60 gouttes de cuivre. Puis la teneur en substance biurétique décroît très brusquement, et les n^{os} 18, 19, 20, 21 ne comportent plus respectivement que 24, 16, 13, 6 gouttes.

Pour les derniers échantillons, la teinte jaune brunâtre avec forte fluorescence verte, qui persiste après l'action du noir, est un peu plus intense et ne facilite pas l'appréciation des teintes. Néanmoins on a pu évaluer à 4 et à 2 le nombre des gouttes de solution cuivrique que comportent respectivement les échantillons 22 et 23. Quant au n^o 24, il ne présente plus que des traces, assez difficilement reconnaissables, de réaction biurétique.

On peut résumer les évaluations approximatives de la substance biurétique (triglycyl-glycine) dans le Tableau suivant :

Évaluation approximative de la substance biurétique :

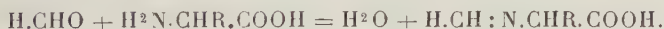
Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Intensité relative de la coloration.
0.....	Témoin non chauffé	
1.....	Passage à 125°	
2.....	Passage à 150°	
3.....	Arrivée à 175°	
4.....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	
5.....	1 »	
6.....	$1\frac{1}{2}$ »	?
7.....	2 »	
8.....	$2\frac{1}{2}$ »	
9.....	3 »	traces
10.....	$3\frac{1}{2}$ »	3
11.....	4 »	6
12.....	$4\frac{1}{2}$ »	10
13.....	5 »	15
14.....	$5\frac{1}{2}$ »	25
15.....	6 »	45
16.....	$6\frac{1}{2}$ »	55

Évaluation approximative de la substance biurétique (suite) :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Intensité relative de la coloration.
17.....	7 heures à 175°	60
18.....	7½ »	24
19.....	8 »	16
20.....	8½ »	13
21.....	9 »	6
22.....	9½ »	4
23.....	10 »	2
24.....	10½ »	traces

Dosage du glyocolle libre. — Le dosage du glyocolle; resté à l'état libre dans chacun des 25 échantillons, doit être considéré, non plus comme une simple estimation approchée et comparative, mais bien comme un véritable dosage en valeur absolue et suffisamment précis. Il a été fait par la méthode au formol, dont on connaît le principe.

On sait que l'ammoniaque, les amines, les acides aminés, se combinent à l'aldéhyde formique pour donner des dérivés méthyléniques. Ceux qui correspondent aux aminoacides ont été étudiés particulièrement par H. Schiff ⁽¹⁾; leur formation répond à la réaction :



Alors que les acides aminés eux-mêmes ne présentent vis-à-vis des indicateurs (phénolphtaléine) qu'une réaction presque neutre ou à peine acide, le blocage de la fonction amine par le groupe méthylénique emprunté au formol a pour effet de mettre en évidence la fonction acide. Moyen-

(¹) H. SCHIFF, *Ueber Methylenasparagine* (Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CCCX, 1899, p. 25). — *Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Aminosäuren mittels Formaldehyd* (Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CCCXIX, 1901, p. 59).

nant certaines précautions, celle-ci peut être titrée par la soude ou la baryte en présence de phénolphthaléine, avec des résultats souvent satisfaisants.

C'est du moins ce qui résulte des recherches entreprises par S.-P.-L. Sørensen (1) pour élever le blocage formolique à la hauteur d'une méthode de titrage pour les acides aminés, à peu près en même temps que A.-D. Ronchèse (2) l'utilisait pour le titrage des sels ammoniacaux, dont l'acide est mis en évidence par une réaction du même genre.

Cependant le titrage des acides aminés par la méthode au formol présente de réelles difficultés, comme l'a fort bien établi S.-P.-L. Sorensen lui-même. Outre que certains représentants du groupe perturbent très fortement le titrage, par suite de leur constitution spéciale, comme la proline qui ne marque que pour une faible fraction de sa valeur, ou la tyrosine qui au contraire marque davantage et jusqu'à deux fois plus (à cause de sa fonction phénol) les aminoacides même les plus simples ne fournissent que grâce à des précautions particulières des chiffres à peu près acceptables. Par exemple, on arrive à obtenir pour l'histidine 89 pour 100 du chiffre théorique, pour la lysine 92,5 pour 100, pour la leucine 97 pour 100, pour l'alanine 98 pour 100, pour le glyocolle 98,5 pour 100, pour l'acide glutamique 99,5 pour 100. Mais si, dans les titrages, on prend comme point de virage de la phénolphthaléine la teinte rose légère à laquelle on s'arrête ordinairement dans les manipulations volumétriques, on n'obtient même pas des chiffres de cet ordre, auxquels on ne peut parvenir qu'en poussant le virage jusqu'à des teintes

(1) S.-P.-L. SÖRENSEN, *Enzymstudien* (Biochem. Zeitschr., t. VII, 1907, p. 45).

(2) A.-D. RONCHÈSE, *Nouveau procédé de dosage de l'ammoniaque* (C. R. Soc. Biolog., t. LXII, 1907, p. 779 et 867); *Journ. de Pharm. et Chim.*, 6^e série, t. XXV, 1907, p. 611; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 900).

d'un rouge intense que l'œil a de la difficulté à apprécier, à moins de prendre des étalons de comparaison. Encore faut-il respecter certaines conditions de concentration, de proportions, de volume total, etc., pour lesquelles on ne peut que renvoyer au Mémoire original de S.-P.-L. Sørensen.

Bref, je crois pouvoir dire, en me basant tant sur les travaux de Sørensen que sur mes essais personnels, que pour chacun des cas d'application de la méthode au formol, il est nécessaire de régler soi-même et à chaque fois les détails de la technique, à l'aide de contrôles méthodiques sur des liquides de composition connue. On ne s'étonnera donc pas de voir ici deux séries de mesures tout à fait parallèles comporter deux techniques de titrage différentes, parce que l'une s'adressait au glycolle libre, et l'autre au chlorhydrate de glycolle.

Voici exactement la technique suivie *pour le glycolle libre*. Dans un vase à précipiter, on place 10^{cm}³ de la solution à étudier, avec 2 gouttes de phénolphtaléine en solution alcoolique à 2 pour 100, puis à l'aide d'une burette on verse de la soude quart-normale, dont on arrête l'addition dès que le liquide a pris la plus légère teinte rose appréciable. On ajoute alors, d'un seul coup, 50^{cm}³ d'une solution préparée en étendant de son volume d'eau le formol à 40 pour 100 du commerce et neutralisant son acidité naturelle par de la soude versée goutte à goutte jusqu'à rosissement naissant de la phénolphtaléine ajoutée à ce formol. L'addition du formol décolore instantanément le liquide rosé : sans plus attendre, on continue à verser la soude quart-normale jusqu'à réapparition de la plus légère teinte rose. Cette seconde addition de soude neutralise l'acidité du glycolle révélée après blocage de la fonction aminée par le formol : c'est donc elle qui mesure la teneur du liquide en glycolle.

Au point de départ de l'expérience, chaque échantillon

contient 2^g,00 de glycolle, qui se trouvent ensuite dissous dans un volume de 100^{cm³} : 10^{cm³} de cette solution contiennent donc 0^g,2000 de glycolle, soit $\frac{0,2000}{75} = 0,002666...$ molécule. Ces 10^{cm³} doivent, après l'action du formol, neutraliser 0,002666... molécule NaOH, soit 10^{cm³},66... de soude quart-normale. Or, deux titrages effectués sur le témoin non chauffé n° 0 ont donné les chiffres suivants :

Numéro de l'essai.	Acidité préexistante (en soude N/4).	Acidité révélée par le formol (en soude N/4).
	cm³	cm³
0.....	0,2	10,3
0.....	0,2	10,3

On voit que, avant toute réaction, et en présence de 5 fois le poids de glycérine, on trouve pour exprimer le glycolle le chiffre 10^{cm³},3 au lieu du chiffre théorique 10^{cm³},66... La concordance est très suffisante pour indiquer que la glycérine n'exerce pas de perturbation sensible sur le titrage, et que l'on aura de très bonnes mesures si l'on prend pour point de départ ce chiffre 10^{cm³},3 représentant 100 pour 100 de glycolle inaltéré.

Les premiers échantillons de la série, incolores ou à peine colorés, se titrent très aisément sur 10^{cm³} sans aucune complication :

Numéro de l'essai.	Acidité préexistante (en soude N/4).	Acidité révélée par le formol (en soude N/4).
	cm³	cm³
0.....	0,2	10,3
1.....	0,25	10,25
2.....	0,2	10,3
3.....	0,25	10,25
4.....	0,2	10,3
5.....	0,2	10,3
6.....	0,25	10,0
7.....	0,25	10,2
8.....	0,25	10,05
9.....	0,25	9,9

On voit que la précision du dosage est limitée à un demi-dixième de centimètre cube (*voir* nos 1 et 3), et sous cette réserve on constate facilement que dans le témoin et les cinq premiers essais, la totalité du glycolle est restée parfaitement intacte.

Les quatre échantillons suivants présentent, avec intensité croissante, une teinte qui rappelle celle de l'urine humaine, et qui rend plus délicate à reconnaître l'apparition de la première trace de coloration rose lors du virage. Aussi les 10^{cm³} de la prise d'essai ont-ils été additionnés d'eau en quantité croissante, après que des contrôles sur quelques échantillons précédents eurent montré qu'on pouvait ajouter jusqu'à 40^{cm³} ou 50^{cm³} d'eau sans fausser notablement le titrage. De plus, chaque prise d'essai de 10^{cm³} était faite en double, l'une d'elles recevant seulement un volume d'eau égal à celui des réactifs ajoutés à l'autre, et servant ainsi de témoin pour l'appréciation du virage. Avec ces précautions, la détermination est très facile :

Numéro de l'essai.	Acidité préexistante	Acidité révélée
	(en soude N/4).	par le formol (en soude N/4).
	cm ³	cm ³
10 (+ 10 eau)	0,35	8,5
11 (+ 10 »)	0,35	7,75
12 (+ 20 »)	0,35	7,1
13 (+ 30 »)	0,4	6,7

L'essai n° 14, même après addition de 50^{cm³} d'eau, est encore beaucoup trop coloré (en brun) pour qu'on puisse songer à un titrage. Il a fallu recourir à la décoloration par le noir animal. Dans un tube à essai, on prend une forte pincée de noir, puis 16^{cm³} à 18^{cm³} de la solution à étudier, on agite bien, et l'on porte au voisinage de l'ébullition le tube sur lequel a été posé un bouchon pour s'opposer autant que possible à la perte d'eau. On répète ce rapide chauffage encore deux fois à 5 minutes d'intervalle, puis on filtre et on prélève pour le titrage 10^{cm³} du filtrat refroidi.

Des prises des échantillons n^{os} 12 et 13, ainsi traitées pour contrôle, sont devenues incolores comme de l'eau. Titrées avec les mêmes additions d'eau que précédemment (20 cm^3 et 30 cm^3), elles ont fourni pour le glycolle les chiffres $7\text{ cm}^3,0$ et $6\text{ cm}^3,6$, au lieu de $7\text{ cm}^3,1$ et $6\text{ cm}^3,7$, soit un écart de $0\text{ cm}^3,1$ seulement. Si donc le noir peut retenir des traces de glycolle, ce ne peut être que dans une mesure fort minime et sans influence sur l'allure de la courbe que nous déterminons.

Les échantillons 14, 15, 16, 17, 18, après passage au noir, présentent encore une teinte jaune analogue à celle des échantillons 12 et 13, avec forte fluorescence verte. Tous ont été additionnés de 30 cm^3 d'eau avant le titrage. Mais il est intéressant de remarquer que, grâce peut-être à la présence du corps fluorescent, la netteté du virage de la phtaléine se trouve singulièrement renforcée, ce qui rend l'emploi des témoins tout à fait superflu. C'est ainsi qu'on a pu déterminer avec précision les chiffres suivants :

Numéro de l'essai.	Acidité préexistante	Acidité révélée
	(en soude N/4).	par le formol (en soude N/4).
	cm^3	cm^3
14.....	0,4	1,75
15.....	0,3	1,15
16.....	0,1	0,1
17.....	0,1	0,0
18.....	0,1	0,0

La disparition du glycolle étant totale après 7 heures de séjour à 175° , il était inutile de poursuivre le titrage sur les derniers échantillons.

Si l'on considère le volume de soude $10\text{ cm}^3,3$ comme correspondant à 100 pour 100 de glycolle inaltéré, il est facile de calculer la proportion de ce glycolle demeurée intacte dans chacun des échantillons. Cette proportion est indiquée dans la dernière colonne du Tableau suivant :

Dosage du glycolle inaltéré :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Glycolle inaltéré (en soude N/4).	Glycolle inaltéré
			(pour 100 de la quan- tité primitive).
0....	Témoin non chauffé	10,3 ^{cm³}	100
1....	Passage à 125°	10,25	100
2....	Passage à 150°	10,3	100
3....	Arrivée à 175°	10,25	100
4....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	10,3	100
5....	1 »	10,3	100
6....	$1\frac{1}{2}$ »	10,0	97
7....	2 »	10,2	99
8....	$2\frac{1}{2}$ »	10,05	97,5
9....	3 »	9,90	96
10....	$3\frac{1}{2}$ »	8,5	82,5
11....	4 »	7,75	75
12....	$4\frac{1}{2}$ »	7,1	69
13....	5 »	6,7	65
14....	$5\frac{1}{2}$ »	1,75	17
15....	6 »	1,15	11
16....	$6\frac{1}{2}$ »	0,1	1
17....	7 »	0,0	0
18....	$7\frac{1}{2}$ »	0,0	0
19....	8 »	»	»
20....	$8\frac{1}{2}$ »	»	»
21....	9 »	»	»
22....	$9\frac{1}{2}$ »	»	»
23....	10 »	»	»
24....	$10\frac{1}{2}$ »	»	»

Dans toute cette série, on ne rencontre qu'une seule anomalie, très légère d'ailleurs, et que nous avons déjà observée dans la coloration du mélange réagissant et dans l'intensité de la réaction biurétique, pour le n° 6. Nous avons déjà dit que cette légère anomalie était due à une surchauffe locale dans l'étuve, surchauffe qui a fait progresser la réaction, dans le tube n° 6, un peu plus vite que de raison.

Dosage total du glyocolle libre et anhydrisé. — On vient de voir que, après 2 heures de séjour à 175° (tube n° 7), la teneur en glyocolle libre commence à baisser, par suite de la formation d'anhydrides, peut-être la glycyl-glycine, sûrement la 2.5-diacipipérazine, la triglycyl-glycine, et, tardivement, l'anhydride corné. Or tous ces anhydrides ont pour caractère commun de se transformer intégralement en glyocolle par l'hydrolyse acide, de telle sorte que, aussi longtemps qu'aucune fraction ne passera sous une forme autre que ces anhydrides, on pourra régénérer tout le glyocolle par l'hydrolyse acide, et le retrouver intégralement par une méthode quantitative appropriée. Au contraire, si une fraction quelconque du glyocolle a subi une altération plus avancée, par des réactions autres que la simple anhydrisation, on ne pourra plus en régénérer le glyocolle, et le dosage après hydrolyse présentera un déficit.

Le dosage du glyocolle total après régénération éventuelle par hydrolyse était donc un moyen très précieux pour révéler les réactions secondaires qui auraient pu se produire.

De chacune des solutions (contenu de chaque tube porté à 100^{cm³}) sont prélevés 10^{cm³}, qui sont introduits, comme s'il s'agissait d'un dosage de Kjeldahl, dans un matras à long col (40^{cm}) obturé partiellement par un entonnoir, avec 50^{cm³} d'acide chlorhydrique étendu renfermant environ 5 pour 100 de HCl (150^{cm³} d'acide pur commercial étendus à 1^l). Les matras sont chauffés sur les brûleurs spéciaux jusqu'à faible ébullition, qui est maintenue pendant 6 heures consécutives. Après refroidissement, le contenu de chaque matras est transvasé, avec les lavages, dans une capsule placée sur un bain-marie bouillant où on la maintient 1 heure après l'évaporation de l'eau; on reprend le résidu pâteux par 30^{cm³} d'eau qu'on évapore de nouveau, et l'on répète encore une fois cette opération,

afin de chasser aussi complètement que possible l'excès de HCl. Le dernier résidu pâteux contient, outre 1^s de glycérine, tout le glyocolle, à l'état de chlorhydrate.

Mais le dosage de ce glyocolle, en combinaison chlorhydrique, par la méthode au formol, ne peut se faire avec la même technique que celui du glyocolle libre précédemment titré. Des essais préliminaires m'ont appris que si, au produit repris par l'eau, on veut ajouter de la soude quart-normale, jusqu'à très légère coloration rose de la phtaléine, il est impossible de savoir quand on doit s'arrêter, car la légère teinte rose d'abord obtenue disparaît presque instantanément, et il faut continuer longtemps les additions de soude avant d'obtenir un virage un peu durable. D'autre part, si à ce liquide tant bien que mal neutralisé, on ajoute comme précédemment 50^{cm} de formol préparé, puis qu'on recommence aussitôt à verser de la soude, on arrive au nouveau virage rose bien avant d'avoir versé la quantité de soude qu'exigerait le glyocolle présent, et ce virage est lui-même assez fuyant. Si l'on veut prendre comme point de repère le léger virage au rose, on n'obtient, en présence de HCl combiné au glyocolle, que des résultats très inférieurs à la réalité et complètement inutilisables.

Après quelques tâtonnements, je me suis arrêté à une technique qui est lente, pénible par l'attention très soutenue qu'elle exige, et un peu moins précise que la technique suivie pour doser le glyocolle libre, mais qui néanmoins donne des résultats satisfaisants entre les mains d'un observateur un peu exercé, et permet de résoudre facilement le problème que je m'étais posé.

Après volatilisation de l'excès de HCl, le résidu sirupeux est dissous, dans la capsule même, par 10^{cm} d'eau; on ajoute 4 gouttes de phénolphtaléine en solution alcoolique à 2 pour 100, et l'on verse NaOH quart-normale, non pas seulement jusqu'à léger virage rose, mais très

longtemps après, jusqu'à une teinte d'un rouge très violent qui doit persister sans faiblir pendant 3 minutes : on fait alors la première lecture. Cette phase correspond à la fixation par NaOH de HCl du chlorhydrate, et à la libération du glyocolle. On verse alors 50^{cm³} de formol préparé comme à l'ordinaire (formol commercial dédoublé et neutralisé jusqu'à phtaléine rose) : la décoloration du liquide est instantanée, mais la combinaison du formol au glyocolle est lente en l'absence d'un excès d'alcali. On verse donc d'un seul coup, aussitôt après le formol, 15^{cm³} de soude quart-normale, ce qui ramène la teinte rouge intense, et l'on abandonne pendant un quart d'heure. On verse alors 10^{cm³} de H²SO⁴ quart-normal, ce qui décolore le liquide, puis on ajoute progressivement de la soude, non pas seulement jusqu'à première teinte rose, mais jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle goutte de soude ne paraisse plus accentuer l'intensité de la teinte rouge (1). La nouvelle quantité de soude ainsi versée, augmentée de 5^{cm³}, correspond évidemment à la fonction acide du glyocolle.

Les essais n^{os} 0, 1, 2, 3, 4, où le glyocolle initial n'avait subi aucune altération, n'ont pas été examinés.

L'essai n^o 5, où le glyocolle avait été retrouvé intégralement à l'état de liberté, a été étudié comme témoin : après avoir subi la série complète des manipulations, il a donné les résultats suivants :

Soude N/4 consommée par HCl du chlorhydrate.....	10 ^{cm³} , 45
Soude N/4 consommée par l'acidité du glyocolle.....	10 ^{cm³} , 85

La technique adoptée fournit donc deux mesures du

(1) Pour observer la montée de la teinte rouge, il est utile de réunir deux expérimentateurs, dont l'un manœuvre la burette, tandis que l'autre, se tenant à plusieurs mètres de distance, suit les variations de la teinte rouge sur le fond blanc de la capsule de porcelaine, ustensile qu'on adoptera pour ces titrages. Je saisis cette occasion pour remercier à nouveau M. E. Murlay de son concours si précieux et si dévoué.

glycocolle, l'une répondant la quantité de HCl fixée sur la fonction basique de l'acide aminé, l'autre à la fonction acide du glycocolle lui-même, révélée par le formol. On voit que ces deux mesures s'écartent très peu, l'une par défaut, l'autre par excès, du chiffre théorique qui serait, nous l'avons dit, $10^{\text{cm}^3},66$ Bien plus, si l'on prend la moyenne $10,65$ des deux mesures, on tombe sur le chiffre théorique lui-même. Cependant la première détermination risquerait d'être influencée par un petit excès éventuel de HCl qui aurait pu n'être qu'incomplètement chassé : aussi choisirons-nous la seconde, en posant que $10^{\text{cm}^3},85$ de soude N/4 correspondent ici à 100 pour 100 de glycocolle intact ou régénéré.

Les solutions n^{os} 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 sont incolores ou peu colorées ; d'ailleurs le chauffage avec HCl étendu fait disparaître complètement la coloration des dernières : ces titrages ne présentent donc aucune difficulté :

Numéro de l'essai.	Soude N/4 consommée par HCl du chlorhydrate.	Soude N/4 consommée par l'acidité du glycocolle.
	cm^3	cm^3
6.....	10,5	10,8
7.....	10,35	10,85
8.....	10,45	10,8
9.....	10,45	10,85
10.....	10,45	10,85
11.....	10,45	10,85
12.....	10,45	10,85
13.....	10,5	10,85

On voit que l'hésitation ne dépasse pas $0^{\text{cm}^3},05$; encore est-ce un maximum qu'on trouve dans les premiers dosages, alors que l'œil de l'observateur est moins exercé. On remarque de plus que, jusqu'ici, on retrouve après l'hydrolyse la totalité du glycocolle primitif, bien que la proportion du glycocolle restée libre soit tombée à 65 pour 100 dans le n^o 13 : les 45 pour 100 manquants du

glycocolle primitif ont donc été purement et simplement transformés en anhydrides hydrolysables, sans aucun autre genre de réaction.

A partir d'ici, on aborde les échantillons qui ont brusquement pris la teinte brun noir très intense. On a vu que pour les échantillons n^{os} 14 et 15, il avait été tout à fait impossible de songer à exécuter directement le titrage au formol, à cause de leur coloration si foncée, et qu'il avait fallu recourir au noir animal. Or il est intéressant de noter que, lors de l'hydrolyse chlorhydrique, ces solutions se sont décolorées presque entièrement, à tel point que le titrage a pu se faire aisément sans recourir au noir :

Numéro de l'essai.	Soude N/4 consommée par HCl du chlorhydrate.	Soude N/4 consommée par l'acidité du glycocolle.
14.....	9 ^{cm³} , 95	10 ^{cm³} , 0
15.....	9 ^{cm³} , 8	9 ^{cm³} , 85

Mais les solutions suivantes, bien que leur coloration ait un peu baissé d'intensité au cours de l'hydrolyse chlorhydrique, sont cependant restées tellement foncées qu'il était impossible d'y chercher les virages de la phtaléine. Aussi ont-elles été décolorées au noir; mais pour éviter d'avoir à épuiser à fond la masse du noir, opération toujours un peu aléatoire et certainement fastidieuse, la difficulté a été tournée par le procédé suivant. L'hydrolyse chlorhydrique a été répétée sur une deuxième prise de 10^{cm³}, de manière à disposer au total du produit d'hydrolyse de 20^{cm³}; le contenu et les lavages des deux matrass étant réunis dans une même capsule, l'excès de HCl a été chassé comme à l'ordinaire. Puis le résidu, repris par l'eau et porté à 100^{cm³} exactement, a été placé dans une fiole d'Erlenmeyer, additionné de quelques pincées de noir, et chauffé jusqu'à ébullition commençante après bouchage presque complet de la fiole pour s'opposer à la

perte d'eau. Après refroidissement, on filtre, on prélève 50^{cm³} du filtrat, qu'on évapore dans une capsule à consistance pâteuse, ce qui fournit le produit d'hydrolyse de 10^{cm³} de solution. On fait sur le résidu le titrage comme à l'ordinaire :

Numéro de l'essai.	Soude N/4 consommée par HCl du chlorhydrate.	Soude N/4 consommée par l'acidité du glycocolle.
	^{cm³}	^{cm³}
16.....	8,8	8,7
17.....	8,65	8,7
18.....	9,2	9,25
19.....	9,15	9,15
20.....	8,0	7,8
21.....	6,65	6,4
22.....	7,15	7,05
23.....	6,05	6,0
24.....	6,0	5,95

Si l'on adopte les chiffres fournis par la deuxième partie du titrage (après action du formol), en constatant que la quantité initiale du glycocolle est représentée par 10^{cm³},85 de soude quart-normale, il est facile de calculer la proportion de glycocolle total subsistant dans chacun des essais, tant à l'état libre qu'à l'état d'anhydrides capables de régénérer hydrolytiquement le glycocolle. Ces teneurs en glycocolle sont résumées dans le Tableau suivant :

Dosage du glycocolle total (libre ou anhydrisé) :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Glycocolle total	Glycocolle total (pour 100 de la quantité primitive).
		(en soude N/4).	
0.....	Témoin non chauffé	»	»
1.....	Passage à 125°	»	»
2.....	Passage à 150°	»	»
3.....	Arrivée à 175°	»	»
4.....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	»	»

Dosage du glycocolle total (libre ou anhydride) (suite) :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Glycocolle total (en soude N/4).	Glycocolle total (pour 100 de la quantité primitive),
		cm ³	
5.....	1 heure à 175°	10,85	100
6.....	1 $\frac{1}{2}$ »	10,8	100
7.....	2 »	10,85	100
8.....	2 $\frac{1}{2}$ »	10,8	100
9.....	3 »	10,85	100
10.....	3 $\frac{1}{2}$ »	10,85	100
11.....	4 »	10,85	100
12.....	4 $\frac{1}{2}$ »	10,85	100
13.....	5 »	10,85	100
14.....	5 $\frac{1}{2}$ »	10,0	92
15.....	6 »	9,85	91
16.....	6 $\frac{1}{2}$ »	8,7	80
17.....	7 »	8,7	80
18.....	7 $\frac{1}{2}$ »	9,25	85
19.....	8 »	9,15	84
20.....	8 $\frac{1}{2}$ »	7,8	72
21.....	9 »	6,4	59
22.....	9 $\frac{1}{2}$ »	7,05	65
23.....	10 »	6,0	55
24.....	10 $\frac{1}{2}$ »	5,95	55

On voit que pendant plusieurs heures le chiffre du glycocolle total, après régénération par hydrolyse des anhydrides, se maintient à 100 pour 100. Ensuite il baisse, mais avec certaines irrégularités dans les chiffres. On pourrait croire que ces irrégularités proviendraient de défauts d'exactitude dans la technique du dosage : or il n'en est rien, car nous allons retrouver dans le dosage de l'azote total des irrégularités tout à fait parallèles, qui ne peuvent dériver d'erreurs fortuites dans la technique, et dont nous rechercherons alors les causes.

Dosage de l'azote total. — Depuis le moment où la teneur en glyocolle libre commence à baisser (après 1 heure et demie de séjour à 175°), jusqu'au moment où le mélange commence à se colorer fortement et la baisse du glyocolle libre à devenir très rapide (après 5 heures de séjour à 175°), la totalité du glyocolle disparu peut être retrouvée par l'hydrolyse des anhydrides. Bien que cette fraction disparue du glyocolle atteigne déjà 35 pour 100 de la quantité primitive, elle n'a donc pas formé autre chose que des anhydrides, et on retrouve, après hydrolyse, la totalité du glyocolle primitif.

Mais, par la suite, le chiffre du glyocolle total après régénération hydrolytique, se met à baisser lui aussi. On peut donc se demander si cette perte définitive du glyocolle résulte tout simplement du départ d'une partie de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) volatilisée dans l'atmosphère, ou bien s'il ne se formerait pas en même temps des produits de transformation du glyocolle autres que les anhydrides et incapables, par conséquent, de régénérer par hydrolyse le glyocolle initial.

Le problème est très facile à résoudre dans le cas où ces produits de transformation éventuels, autres que les anhydrides, auraient conservé tout ou partie de l'azote. En effet, s'il existe dans le mélange des substances azotées autres que le glyocolle et ses anhydrides, le chiffre de l'azote total doit être supérieur à celui qui correspond au glyocolle total. S'il n'existe pas de telles substances azotées, le chiffre de l'azote total doit coïncider avec celui qu'on déduirait du glyocolle total.

Il était donc très intéressant d'effectuer sur la série des échantillons le dosage de l'azote total. En prévision de cette éventualité, j'avais eu soin de mettre en réserve dès le premier jour les prises d'essai nécessaires. De chaque solution (échantillon chauffé dilué à 100^{cm³}) avaient été introduits 10^{cm³} dans un matras à long col, avec 10^{cm³}

d'acide sulfurique, et les matras avaient été conservés, bien bouchés au liège, pendant les quelques jours nécessaires aux dosages précédents. Chaque matras reçoit alors 5^g de phosphate disodique cristallisé et 4^g d'un mélange formé de : sulfate de cuivre cristallisé, 10^g; sulfate de potassium cristallisé, 90^g. On chauffe sur les brûleurs spéciaux jusqu'à cessation du dégagement de vapeur d'eau, puis on ajoute de nouveau 10^{cm³} d'acide sulfurique et on continue la chauffe en ne maintenant qu'un très léger début d'ébullition. Les matras exigent une surveillance constante et une agitation fréquente, à cause de la glycérine qui mousse beaucoup et résiste à l'oxydation : il a fallu plusieurs jours de chauffe pour terminer l'attaque. (Par la suite, diverses observations ont permis d'accélérer considérablement l'attaque, grâce à certaines précautions; mais, comme ces précautions n'ont été imaginées que tardivement, une série complète de dosages d'azote a été effectuée par le procédé lent, et ce sont ces résultats qui figurent ici.)

Le produit de l'attaque sulfurique est alors transporté comme à l'ordinaire dans un ballon relié au serpentin d'Aubin, et distillé en présence d'un excès de soude; l'ammoniaque est recueillie dans 20^{cm³} d'acide sulfurique quart-normal, contenant 1 goutte de rouge d'alizarine en solution aqueuse à 1 pour 100. Après contrôle, au réactif de Nessler, de la fin de la distillation ammoniacale, l'excès d'acide est neutralisé par n ^{cm³} de soude N/4, et la différence (20— n) représente le volume d'ammoniaque quart-normale fourni par la prise d'essai. Étant donné le titre des liqueurs employées dans tout l'ensemble de ces expériences, on se souvient que le volume d'ammoniaque N/4 fourni par la quantité initiale de glycolle contenu dans une prise d'essai, devrait être théoriquement 10^{cm³}, 66...

Le Tableau suivant indique, pour chacun des 25 échantillons, sauf pour les dix premiers où l'azote initial était

évidemment demeuré en totalité, le volume d'ammoniaque N/4 dégagé. En constatant que, pour 100 pour 100 d'azote initial resté présent, on trouve le chiffre 10^{cm^3} ,70, on a calculé la proportion de l'azote initial restée présente dans chaque échantillon :

Dosage de l'azote total :

Numéro de l'essai.	Durée du chauffage.	Azote total (en ammo- niaque N/4).	Azote total (pour 100 de la quan- tité primitive).
		cm^3	
0....	Témoin non chauffé	»	»
1....	Passage à 125°	»	»
2....	Passage à 150°	»	»
3....	Arrivée à 175°	»	»
4....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	»	»
5....	1 »	»	»
6....	$1\frac{1}{2}$ »	»	»
7....	2 »	»	»
8....	$2\frac{1}{2}$ »	»	»
9....	3 »	»	»
10....	$3\frac{1}{2}$ »	10,65	100
11....	4 »	10,70	100
12....	$4\frac{1}{2}$ »	10,70	100
13....	5 »	10,70	100
14....	$5\frac{1}{2}$ »	10,75	100
15....	6 »	10,45	98
16....	$6\frac{1}{2}$ »	9,65	90
17....	7 »	9,65	90
18....	$7\frac{1}{2}$ »	9,95	93
19....	8 »	10,00	93,5
20....	$8\frac{1}{2}$ »	9,20	86
21....	9 »	8,00	75
22....	$9\frac{1}{2}$ »	8,20	76,5
23....	10 »	7,65	71,5
24....	$10\frac{1}{2}$ »	(dosage perdu)	

On voit que pendant 5 heures et demie de séjour à 175° , les mélanges chauffés ne perdent par d'azote; puis l'azote

total commence à baisser un peu après que le glyocolle total avait commencé à baisser dans la série de dosages précédente. On retrouve ici, dans l'allure de cette baisse, les mêmes irrégularités qu'on avait déjà constatées dans le dosage du glyocolle total; mais, chose curieuse, ces irrégularités sont tout à fait parallèles dans les deux séries de dosage, ce qui prouve jusqu'à l'évidence qu'elles ne proviennent pas d'inexactitudes dans les déterminations, mais bien de causes communes inhérentes aux échantillons eux-mêmes.

Parmi ces causes il convient de rappeler d'abord les irrégularités de chauffage indiquées dès le début de ce Chapitre, dues à l'inégale répartition de la température dans l'enceinte de l'étuve, et qui empêchent la courbe des dosages, en fonction du temps de chauffe, d'avoir une allure bien régulière. Ensuite il faut rappeler aussi un fait déjà signalé à propos de l'évaluation approximative de la matière colorante brune. A partir de l'échantillon n° 17 (7 heures de séjour à 175°) on trouve dans la masse des granulations insolubles dans l'eau. A vrai dire, la majeure partie de ces granulations a été mise en suspension dans la solution aqueuse, et lors du prélèvement, à la pipette, des prises d'essai, on s'est efforcé de rendre cette suspension homogène par une agitation aussi parfaite que possible; mais dans certains échantillons, des parcelles de la matière insoluble étaient restées adhérentes à la paroi du vase de verre, avec une telle force que le grattage n'avait pu les détacher, d'où une petite cause d'erreur sur les deux dosages à la fois.

Quoi qu'il en soit, le dosage de l'azote a donné les résultats intéressants qu'on attendait. Constamment supérieur, à partir de 5 heures de séjour à 175°, au chiffre fourni par le glyocolle et ses anhydrides, le chiffre de l'azote total prouve qu'il y a dès ce moment, dans le mélange, des produits azotés de transformation du

glycocolle, autres que les anhydrides. L'azote contenu dans ces substances peut atteindre le cinquième de l'azote total (n° 21).

La coïncidence entre la formation de ces dérivés glycoliques autres que les anhydrides, d'une part, et l'abondante production de matière brune, d'autre part, suggère immédiatement la pensée que le produit spécial de transformation du glycocolle n'est autre précisément que la matière brune. Des expériences de contrôle ont d'ailleurs montré que la glycérine à elle seule est incapable de produire cette matière, même par un séjour très prolongé à 175°.

Recherche de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine).
— Il était intéressant de voir si la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) commence à se former dès qu'une fraction du glycocolle commence à disparaître, ou si au contraire la cyclisation par anhydrisation double ne se produirait qu'après une phase antérieure consacrée à la formation de glycyl-glycine par anhydrisation simple sans cyclisation.

Pour faciliter la recherche de la cyclo-glycyl-glycine, une petite fraction de chacune des solutions étudiées a été bouillie avec une suspension aqueuse d'oxyde cuivrique, afin de faire passer à l'état de combinaisons cuivriques bleues toutes les substances à chaîne ouverte qui pourraient être présentes (glycocolle, glycyl-glycine, triglycyl-glycine). Des gouttes de la solution bleue, évaporées sur lame, permettent de reconnaître alors très facilement dans le résidu, à côté des aiguilles bleues, les grands feuillets ou les dendrites foliacées incolores de la cyclo-glycyl-glycine.

Pour les échantillons riches en cyclo-glycyl-glycine, on peut même d'abord évaporer au bain-marie la solution glycérinée, puis l'additionner d'alcool de manière à produire un précipité cristallin : c'est ce précipité cristallin

qui, séparé du lavage alcoolique glycérimé, est redissous dans l'eau et bouilli avec l'oxyde de cuivre. Dans ces conditions, la cristallisation des gouttes sur lames est rendue plus commode par suite de l'élimination de la glycérine. C'est ainsi que la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) a été reconnue très facilement dans les échantillons n^{os} 12, 11, 10, 9.

Dans les échantillons n^{os} 8, 7, 6, la cyclo-glycyl-glycine n'a pu être décelée après élimination de la glycérine par lavage alcoolique, sans doute parce que la faible quantité présente de cette cyclo-glycyl-glycine était perdue dans les lavages. Mais en faisant la recherche directement sans élimination de la glycérine, j'ai pu observer sur ces trois échantillons quelques cristaux peu abondants, mais caractéristiques, de cyclo-glycyl-glycine.

Dans les échantillons n^{os} 5, 4, 3, la recherche a échoué complètement.

Il est donc certain que l'apparition de la cyclo-glycyl-glycine est contemporaine du commencement de la disparition du glycocolle, et se fait *dès le début* de la condensation de l'acide aminé.

Recherche de la glycyl-glycine. — Malgré la formation constatée de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) dès le début de la condensation du glycocolle, il était intéressant de rechercher aussi s'il ne se produirait pas à cette période une petite quantité de glycyl-glycine, substance qu'on peut concevoir théoriquement comme précurseur à la fois de la cyclo-glycyl-glycine et de la triglycyl-glycine.

J'ai donc tenté cette recherche sur les échantillons n^{os} 8, 10, 12, 14, ayant subi respectivement pendant 2 heures et demie, 3 heures et demie, 4 heures et demie, 5 heures et demie, la température 175°, et qui appartiennent précisément à la période du début de la condensation.

La formation de glycyl-glycine au début de la condensation du glyocolle n'a pu être mise en évidence : si elle a lieu, ce ne peut être évidemment que dans une mesure très restreinte ; mais je ne me crois pas autorisé néanmoins à la nier d'une façon catégorique.

Présence de la cyclo-polyglycyl-glycine (anhydride « corné »).

— On a vu que dans certains échantillons (nos 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24) il s'était formé un peu de manière insoluble partiellement adhérente au verre, et se présentant pour le surplus sous forme de granulations en suspension. Dans le n° 20, ces granulations étaient restées particulièrement fines.

Sur deux échantillons (nos 18 et 22), la petite portion de liquide restant après les dosages a été centrifugée ; le petit résidu de granulations a été lavé plusieurs fois par centrifugation dans l'eau bouillante, puis bouilli avec H^2SO^4 étendu qui le dissout peu à peu, saturé par BaCO_3 , filtré, enfin bouilli avec un peu d'oxyde de cuivre en suspension.

On obtient une coloration bleue du liquide, révélant la présence d'un aminoacide régénéré. Les granulations étudiées sont donc bien formées de cyclo-polyglycyl-glycine insoluble (anhydride « corné » de Balbiano et Trasciatti).

Synthèse des résultats. — Toutes les déterminations numériques qui viennent d'être relatées prennent un grand intérêt lorsqu'on les rapproche chronologiquement pour comparer la marche simultanée des diverses séries de chiffres : de l'ensemble résulte, avec une évidence frappante et une remarquable netteté, l'explication complète des phénomènes de condensation qui se passent lorsqu'on chauffe le glyocolle en présence de la glycérine.

Il faut donc avant tout réunir en un seul Tableau les

chiffres indiquant, pour chacun des 25 échantillons, la proportion du glyocolle demeurée libre, la proportion demeurée tant à l'état libre qu'à l'état d'anhydrides réhydrolysables, la proportion de l'azote total restée présente. En retranchant convenablement les uns des autres les chiffres de ces trois séries expérimentales, on connaît la proportion du glyocolle passée à l'état d'anhydrides, celle qui a subi une transformation différente, enfin celle qui s'est échappée dans l'atmosphère sous forme de 2.5-diacipipérazine. Toutes ces valeurs numériques sont réunies dans le *Tableau général de la condensation progressive*.

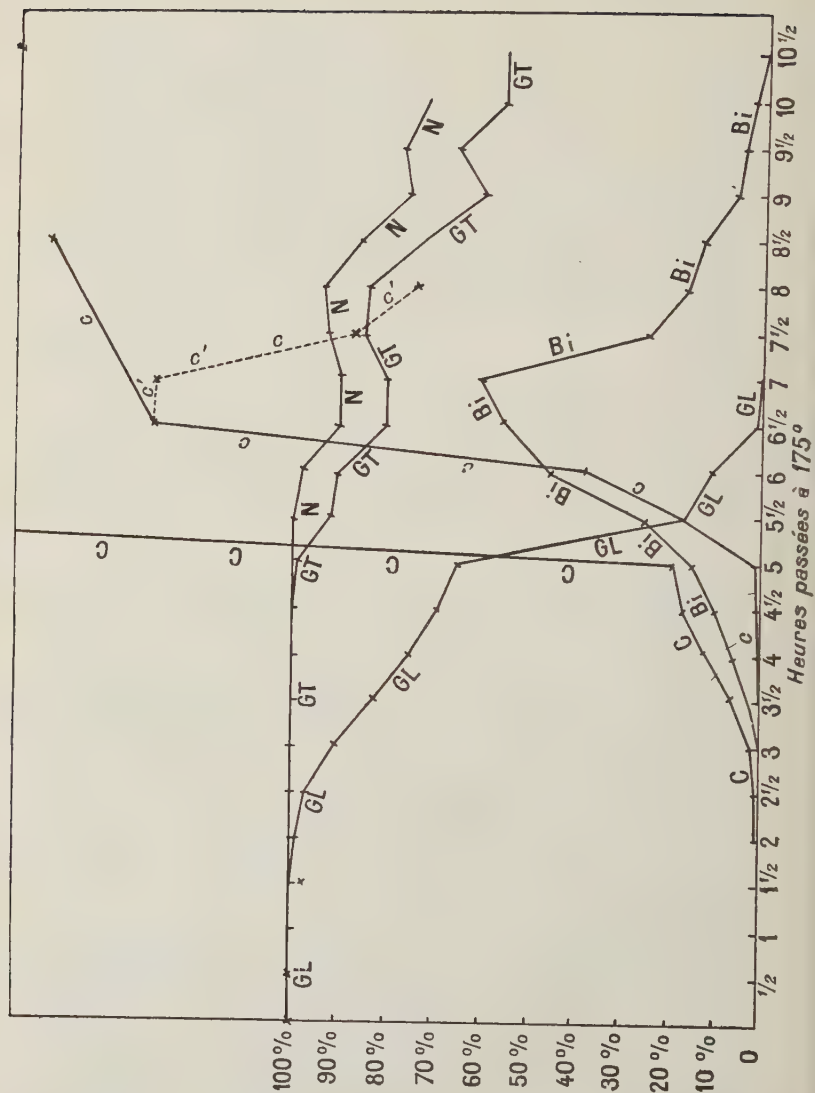
Les données numériques du *Tableau général* sont traduites d'autre part dans les courbes annexées au présent Chapitre, qui représentent la marche horaire des phénomènes de condensation du glyocolle au sein de la glycérine.

En abscisses sont portées les durées de séjour à 175°, le zéro correspondant à l'instant où l'étuve atteint la température 175°. En ordonnées sont portés les chiffres exprimant la proportion centésimale, par rapport au glyocolle initial, du glyocolle resté libre dans chaque échantillon (courbe GL), du glyocolle resté libre ou passé à l'état d'anhydrides réhydrolysables (courbe GT), enfin de l'azote total (courbe N). Les ordonnées comprises entre la courbe GT et la courbe GL représentent la fraction centésimale du glyocolle qui est passée à l'état d'anhydrides; les ordonnées comprises entre la courbe N et la courbe GT représentent la fraction centésimale du glyocolle initial qui est passée sous forme de corps azotés autres que les anhydrides (matière brune). Enfin les ordonnées comprises entre une parallèle à l'axe des x passant par le point 100, et la courbe N, traduisent la proportion du glyocolle perdue par la préparation, notamment par la volatilisation de la cyclo-glycyl-glycine.

Tableau général de la condensation progressive.

Numéro de l'essai	Durée du chauffage.	Matière brune.	Substance biurétique.	Cyclo- glycyl- glycine.	Glycocolle.		
					Cyclopoly- glycyl- glycine.	libre. pour 100.	trans- anhydrisé. formé, disparu.
0.....	Témoin non chauffé	»	»	»	»	100	»
1.....	Passage à 125°	»	»	»	»	100	»
2.....	Passage à 150°	»	»	»	»	100	»
3.....	Arrivée à 175°	»	»	»	»	100	»
4.....	$\frac{1}{2}$ heure à 175°	»	»	»	»	100	»
5.....	1 »	»	»	»	»	100	»
6.....	$1\frac{1}{2}$ »	2	?	+	»	97	3
7.....	2 »	1	»	+	»	99	1
8.....	$2\frac{1}{2}$ »	1	»	+	»	97,5	2,5
9.....	3 »	2	traces	++	»	96	4
10.....	$3\frac{1}{2}$ »	6	3	++	»	82,5	17,5
11.....	4 »	11	6	++	»	75	25
12.....	$4\frac{1}{2}$ »	16	10	++	»	69	31
13.....	5 »	18	15	++	»	65	35
14.....	$5\frac{1}{2}$ »	330	25	++	»	17	75
15.....	6 »	730	45	++	»	11	80
16.....	$6\frac{1}{2}$ »	2600	55	++	»	1	79
17.....	7 »	(2600)	60	++	+	0	10
18.....	$7\frac{1}{2}$ »	(1740)	24	++	++	0	10
19.....	8 »	(1460)	16	++	++	»	8
20.....	$8\frac{1}{2}$ »	3040	13	++	+	»	9,5
21.....	9 »	X	6	++	++	»	14
22.....	$9\frac{1}{2}$ »	X	4	++	++	»	16
23.....	10 »	X	2	++	++	»	11,5
24.....	$10\frac{1}{2}$ »	X	traces	++	++	»	16,5
				++	++	»	55
				++	++	»	X

Fig 2.



Les trois courbes GL, GT, N représentent des dosages véritables; elles sont construites à la même échelle, et rigoureusement comparables. D'autre part, la figure comporte aussi d'autres courbes qui n'ont plus aucune relation d'échelle avec les trois précédentes, ni entre elles, et qui traduisent seulement des évaluations approximatives. La courbe C représente les variations de la matière colorante; mais comme l'échelle adoptée pour les nos 6 à 13 amène la courbe C à sortir brusquement des limites de la feuille, elle est accompagnée d'une autre courbe *c*, à échelle 20 fois plus réduite. La branche pointillée *c'* de cette courbe correspond à la période où la matière brune, se fixant sur les granulations de cyclo-polyglycyl-glycine, échappe à l'évaluation; l'origine de la branche *c'* révèle ainsi dans une certaine mesure le début de la formation de cyclo-polyglycyl-glycine. Enfin la courbe Bi représente l'intensité de la réaction biurétique (triglycyl-glycine) fournie par les échantillons successifs.

Conclusions. — Un simple coup d'œil jeté sur l'ensemble des courbes permet directement les constatations suivantes, qui s'imposent avec la plus grande netteté.

1° Pendant les premiers temps du séjour à 175° (période où se volatilise l'eau de dissolution), il ne se produit aucune condensation ni aucune altération du glyocolle.

2° Après 1 heure et demie ou 2 heures de séjour à 175°, le glyocolle libre commence à disparaître par condensation, en formant exclusivement des anhydrides, et sans subir ni transformations d'un autre genre, ni pertes. Le mélange de réaction ne prend encore qu'une coloration insignifiante. Cette période d'anhydrisation simple, partielle et lente, se poursuit jusqu'au bout de la 5^e heure; le glyocolle libre est alors tombé à 65 pour 100 de la quantité primitive; les 35 pour 100 manquants se retrouvent tout entiers à l'état d'anhydrides hydrolysables. On a vu que la

glycyl-glycine, recherchée au cours de cette période, n'a pu être décelée.

3° Dès cette première période, on constate que les processus de condensation se poursuivent simultanément par deux voies différentes. L'un donne lieu immédiatement à un corps cyclisé par anhydrisation totale, un cyclo-dipeptide, la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine). L'autre processus fournit un corps à chaîne plus longue, mais non fermée, un tétrapeptide à chaîne ouverte, la triglycyl-glycine, dont les progrès sont révélés par la réaction du biuret.

4° Après la 5^e heure, alors que la disparition de l'eau de dissolution paraît complète, la proportion de glycolle restée libre baisse brusquement jusqu'à tomber en une demi-heure de 56 pour 100 à 17 pour 100 de la quantité primitive. Puis le glycolle achève de se condenser : après 6 heures et demie la disparition est presque totale; au bout de la 7^e heure on n'en trouve plus trace.

5° Au moment même où se produit la chute brusque du glycolle, se développe aussi brusquement la coloration brune du mélange de réaction, et les deux courbes de l'azote total et du glycolle total se séparent brusquement, révélant ainsi l'apparition d'un dérivé azoté du glycolle autre que les anhydrides. Une telle coïncidence classe aussitôt la matière brune comme produit azoté dérivant du glycolle. Mais le fait que le glycolle initial peut baisser de 35 pour 100 de sa valeur sans produire de la matière brune, et qu'au contraire celle-ci ne s'accroît qu'après la disparition presque complète du glycolle, montre que la matière brune n'est pas un dérivé de transformation directe du glycolle : il existe un intermédiaire. Enfin le fait que les produits autres que les anhydrides (matière brune) atteignent d'emblée 10 pour 100 du glycolle initial, rapproché de l'abondance de la 2.5-diacipipérazine par rapport à la triglycyl-glycine (peu abondante),

donne à penser que cet intermédiaire doit être la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) elle-même.

6° Pendant tout le temps qu'il existe encore du glycolle libre (jusqu'au bout de la 7^e heure), la triglycyl-glycine (biurétique) ne cesse d'augmenter : son accroissement s'arrête aussitôt que le glycolle a totalement disparu. La triglycyl-glycine dérive donc du glycolle, mais non de la cyclo-glycyl-glycine : on ne voit pas d'ailleurs comment l'anhydrisation de celle-ci pourrait rétrograder.

7° Au moment même où les dernières traces de glycolle ont disparu, la triglycyl-glycine tombe brusquement, protégée qu'elle était auparavant contre l'anhydrisation par le glycolle lui-même, et demeurant désormais le seul corps anhydrisable du mélange.

8° C'est au moment même où commence la disparition de la triglycyl-glycine, qu'apparaissent les granulations insolubles de l'anhydride « corné » : ce corps est donc un dérivé de la triglycyl-glycine, aux dépens de laquelle il prend naissance par anhydrisation ; cette cyclo-polyglycyl-glycine est un cyclo-tétrapeptide ou un cyclo-octopeptide, la cyclo-triglycyl-glycine ou la cyclo-heptaglycyl-glycine.

9° La perte en azote échappé hors des vases à réaction commence au moment où le glycolle est tombé à 17 pour 100 de sa quantité primitive, et où le milieu glycériné est devenu très riche en cyclo-glycyl-glycine : cette circonstance, jointe à l'odeur des vapeurs qui s'échappent de l'étuve, permet d'attribuer la perte en azote à la volatilisation de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine).

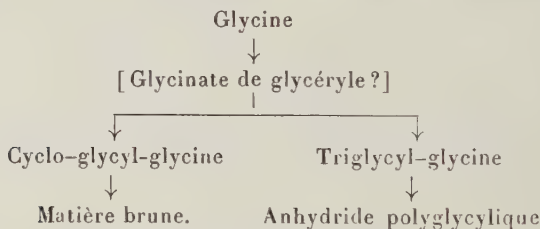
10° L'ensemble de ces constatations permet de se rendre un compte très net de l'enchaînement des phénomènes de condensation que subit le glycolle chauffé au sein de la glycérine. Ces phénomènes se groupent en deux séries

d'importance quantitative inégale, mais qui se poursuivent parallèlement et indépendamment l'une de l'autre. Ces deux séries pourraient avoir un stade précurseur commun, la formation de glycyl-glycine, mais on a vu que la présence de ce corps n'a pu être établie. Nous étudierons plus loin la question de savoir si le stade précurseur commun ne serait pas un éther glycérique du glyocolle.

La première série comprend la formation abondante de cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine), puis la production de matière brune azotée aux dépens de cette cyclo-glycyl-glycine (par déshydratation probablement).

La deuxième série, tout à fait indépendante de la première, comprend la formation de triglycyl-glycine, puis l'anhydrisation de celle-ci en anhydride polyglycylique insoluble (cyclo-heptaglycyl-glycine?).

On peut résumer ces phénomènes dans le schéma suivant :



Nous allons examiner l'influence remarquable de la proportion de glycérine sur la prépondérance relative de l'une ou l'autre série de réactions.

CHAPITRE II.

INFLUENCE DE LA PROPORTION DE GLYCÉRINE.

Au début du présent travail, j'ai indiqué les raisons qui m'avaient engagé à mêler le glyocolle *dissous dans l'eau* avec un *notable excès* de glycérine, et j'ai signalé la diver-

gence des résultats ainsi obtenus avec ceux des expériences de L. Balbiano et D. Trasciatti ⁽¹⁾.

Dans le but d'obtenir des indications plus précises sur le rôle que joue la proportion plus ou moins forte de glycérine mêlée au glycolle, j'ai institué l'expérience suivante :

Sept petits vases cylindriques (tubes à fond plat, mesurant environ 28^{mm} de diamètre intérieur et 6^{cm} de hauteur, contenance approximative 35^{cm}³) reçoivent respectivement 12^g, 10^g, 8^g, 6^g, 4^g, 2^g, 1^g, de glycérine à 30° B. Dans chacun on ajoute 10^{cm}³ d'une solution de glycolle pur à 20 pour 100, soit 2^g de glycolle; on mélange intimement, et enfin, par addition d'eau convenable, on porte tous les essais à un volume uniforme de 30^{cm}³. Une expérience préliminaire avait montré que cette addition d'eau est nécessaire dans les tubes pauvres en glycérine, pour empêcher la dessiccation d'être trop rapide et pour éviter que le glycolle se dépose, dès les premiers temps de chauffe, en gros cristaux qui échappent à toute réaction ultérieure.

Les sept essais qui contiennent donc le glycolle mêlé à des proportions de glycérine variant de 6 fois à 0,5 fois son propre poids, sont placés côte à côte sur la tablette de l'étuve à air. Après 1 heure et demie environ employée à porter l'étuve à 175°, la température est maintenue pendant 9 nouvelles heures aux alentours de 173° (172°-175°). L'eau s'est échappée, le contenu des vases a bruni comme à l'ordinaire puis a noirci fortement, surtout dans les tubes n^{os} 6 et 7.

(¹) L. BALBIANO u. D. TRASCIATTI, *Ueber ein neues Derivat des Glykokolls* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIII, 1900, p. 2323). — L. BALBIANO, *Ueber ein neues Glykokollanhydrid* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXIV, 1901, p. 1501). — L. BALBIANO, *Sopra una nuova anidride della glicocolle* (Gazz. chim. ital., t. XXXII, I, 1902, p. 410).

Après refroidissement, on trouve sur les parois des tubes 6 et 7 des cristaux blancs assez volumineux, qui paraissent être du glyocolle, alors que le fond des tubes est occupé par une croûte noire, rugueuse et sèche, adhérant au verre. Dans le tube 5, le gâteau noir du fond, plus épais, est recouvert par des efflorescences d'un blanc pur, semblables à des efflorescences de salpêtre, où l'on reconnaît les belles aiguilles sublimées de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine). Ce n'est qu'à partir du tube 4 que la masse pâteuse, quoique très dure, a conservé un volume suffisant pour inclure toutes les substances cristallisées. Enfin, dans les tubes 3, 2, 1, on voit la masse pâteuse acquérir progressivement une fluidité suffisante pour qu'un agitateur puisse s'y mouvoir. Cette simple inspection suffit à montrer que, dans la pratique, la proportion de glycérine ne doit pas descendre au-dessous de 4 fois le poids de glyocolle.

Il est facile d'obtenir des renseignements plus précis. Le contenu de chaque tube est délayé dans l'alcool absolu, les parties insolubles sont lavées méthodiquement par ce dissolvant, et recueillies sur filtre plat. L'alcool évaporé laisse un résidu de glycérine accompagnée d'une certaine quantité de substance cristallisée qu'avait dissoute l'alcool : le résidu de glycérine est quasi nul pour l'échantillon 7, insignifiant pour l'échantillon 6; dans les autres il est en rapport avec la quantité de glycérine mise en œuvre, et fortement coloré en brun.

La partie insoluble dans l'alcool absolu, de couleur noirâtre, est chassée par un jet d'eau bouillante dans une fiole où elle est soumise à un épuisement méthodique par l'eau chaude, et les parties insolubles dans l'eau bouillante sont recueillies sur filtre taré. Insignifiante pour le n° 1, cette fraction insoluble dans l'eau bouillante est considérable pour les nos 6 et 7. Elle est pesée sur le filtre après dessiccation à 110°.

La solution aqueuse est fortement colorée en brun; elle est recueillie ainsi que les lavages, concentrée, évaporée à sec dans un petit cristalliseur taré, et pesée après dessiccation : on a ainsi le poids global des substances cristallisées (cyclo-glycyl-glycine, excès éventuel de glycolle) et de la matière brune qui les accompagne.

Le résidu sec est repris par l'eau bouillante (environ 50^{cm}³), additionné d'un peu de noir animal (environ 1g), et digéré au bain-marie (¹). La solution est filtrée sur un entonnoir à la trompe, et le résidu de noir animal est épuisé de nouveau par l'eau au bain-marie. Cet épuisement est répété 5 fois en général (jusqu'à cessation de résidu dans l'eau de lavage); puis tous les lavages sont débarrassés des dernières traces de noir animal par filtration au papier. Le liquide est évaporé à siccité dans un petit cristalliseur taré; le résidu est séché et pesé. Cette opération donne le poids des substances cristallines débarrassées de matière brune; la différence avec la pesée précédente donne le poids des matières brunes fixées par le noir animal.

Toutes les données de ce fractionnement sont résumées dans le Tableau suivant :

Numéro de l'essai.	Poids de		Insoluble dans l'eau.	Cristaux blancs et matière brune.	Cristaux décolorés.	Matière brune.
	glyco- colle.	glyc- rine.				
1.....	2 ^g	12 ^g	0,0049	0,6480	0,5727	0,0753
2.....	2	10	0,0032	0,8334	0,7299	0,1035
3.....	2	8	0,1092	1,0007	0,8848	0,1159
4.....	2	6	0,2096	0,9068	0,8055	0,1013
5.....	2	4	0,3354	0,8074	0,6056	0,2018
6.....	2	2	0,6286	1,2557	1,1177	0,1380
7.....	2	1	0,5102	1,3772	1,1724	0,2048

(¹) Dans les échantillons 5, 6, 7, la décoloration se fait mal, et la solution, même après passage au noir, contient encore un peu de matière brune.

(Dans l'essai n° 2, il s'était produit, au cours du chauffage à 173°, une petite projection, d'où légère incertitude sur les chiffres qui le concernent.)

Enfin, la simple inspection des derniers tubes avait permis de reconnaître sur leurs parois la présence de cristaux de glyocolle ayant échappé à la réaction. Il était intéressant de doser ce glyocolle. Pour cela, chacun des résidus cristallins, pesé après décoloration au noir, a été redissous dans 50^{cm}³ d'eau; 10^{cm}³ de cette solution ont été prélevés, additionnés de 4 gouttes de phénolphtaléine en solution alcoolique à 1 pour 100, puis de soude normale jusqu'à légère teinte rose. On ajoute alors 50^{cm}³ de formol (solution commerciale étendue de son volume d'eau et neutralisée par la soude en présence de phénolphtaléine jusqu'à légère teinte rose), ce qui décolore la solution; puis on verse de nouveau la soude jusqu'à première réapparition de la teinte rose. Voici les chiffres observés :

Numéro de l'essai.	Addition de soude N/4 jusqu'à		Soude N/4 consommée par le glyocolle.
	1 ^{er} virage.	2 ^e virage.	
	^{cm} ³	^{cm} ³	^{cm} ³
1.....	0,15	0,20	0,05
2.....	0,15	0,20	0,05
3.....	0,20	0,25	0,05
4.....	0,20	0,40	0,20
5.....	0,35	0,70	0,35
6.....	0,50	2,25	1,75
7.....	0,80	7,20	6,40

Pour les essais 5, 6, 7, mal décolorés, les virages sont assez difficiles à observer.

Dans les essais 1, 2, 3, il est certain que le glyocolle est complètement absent : le chiffre trouvé doit donc être considéré comme une erreur limite méthodique (due peut-être à la présence d'un peu de triglycyl-glycine). Si on le retranche partout, si l'on multiplie le reste par $\frac{50^{\text{cm}^3}}{10^{\text{cm}^3}} = 5$;

enfin si l'on se souvient que 1^{cm}³ de NaOH quart-normale représente 0,01875 de glycocolle, on trouve les résultats suivants :

Numéro de l'essai.	Soude N/4. consommée par le glycocolle.	Glycocolle inaltéré.	Cyclo- glycyl-glycine extraite.
	cm ³	g	g
1.....	0,00	0	0,5727
2.....	0,00	0	0,7299
3.....	0,00	0	0,8848
4.....	0,75	0,0141	0,7914
5.....	1,50	0,0281	0,5775
6.....	8,50	0,1594	0,9583
7.....	31,75	0,5953	0,5771

Il est évident qu'en retranchant le chiffre du glycocolle du chiffre trouvé pour les cristaux décolorés (mélange de glycocolle et de cyclo-glycyl-glycine), on obtiendra le chiffre de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) extraite. C'est ce chiffre qui est porté dans la dernière colonne du Tableau précédent.

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour calculer la proportion du glycocolle initial qui a passé sous les divers états. La quantité du glycocolle inaltéré a été déterminée par le titrage; celle qui se retrouve sous forme de cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) se calcule en multipliant par $\frac{2 \times 75}{114} = 1,3158$ le chiffre de ce dernier corps; on emploiera le même facteur pour le glycocolle passé à l'état d'anhydride insoluble (cyclo-polyglycyl-glycine) (C²H³NO)ⁿ. Enfin, bien que la constitution de la matière brune ne soit pas actuellement déterminée, on pourra obtenir une évaluation approximative du glycocolle qui l'a fournie, en employant encore le même facteur que pour la cyclo-glycyl-glycine. La quantité de glycocolle manquante correspond à la perte de cyclo-glycyl-glycine par volatilisation, et à la quantité

de cette substance qui reste dissoute dans les lavages alcooliques du magma glycérineux. Voici les résultats :

Numéro de l'essai.	Glycocolle retrouvé à l'état de				
	Glycocolle.	Cyclo- glycyl- glycine.	Cyclopoly- glycyl- glycine.	Matière brune.	Glycocolle manquant.
1....	0 ^g	0,7536	0,0064	0,0991	1,1409
2....	0	0,9604	0,0042	0,1361	0,8993
3....	0	1,1642	0,1437	0,1525	0,5396
4....	0,0141	1,0413	0,2758	0,1333	0,5355
5....	0,0281	0,7599	0,4413	0,2655	0,5052
6....	0,1594	1,2609	0,8271	0,1816	(-0,4290)
7....	0,5953	0,7593	0,6713	0,2695	(-0,2954)

La lecture de ce Tableau devient plus facile si l'on rapporte tous les chiffres à 100 parties du glycocolle primitif : ce sont ces proportions centésimales qui sont inscrites dans le Tableau suivant :

Numéro de l'essai.	Proportion de glycérine (parties).	Glycocolle pour 100 retrouvé à l'état de				
		Glyco- colle.	Cyclo- glycyl- glycine.	Cyclopoly- glycyl- glycine.	Matière brune.	Glycocolle manquant.
1.....	6	0	37,7	0,3	5,0	57,0
2.....	5	0	48,0	0,2	6,8	45,0
3.....	4	0	53,2	7,2	7,6	27,0
4.....	3	0,7	52,7	13,8	6,7	26,8
5.....	2	1,4	38,0	22,1	13,3	25,3
6.....	1	8,0	63,0	41,4	9,1	(-21,4)
7.....	0,5	29,8	38,0	33,6	13,5	(-14,8)

On voit que ces essais de rendement n'ont pas la prétention d'une grande rigueur, car pour les numéros 6 et 7 on trouve, en totalisant les diverses fractions, un chiffre supérieur à 100 pour 100 par rapport au glycocolle primitif.

Il ne faudrait pas, je crois, en conclure qu'une substance autre que le glyocolle, en l'espèce la glycérine, aurait pris part à la constitution des substances retrouvées; mais il convient plutôt d'attribuer cet écart au défaut de précision des procédés de fractionnement. Le lavage alcoolique peut facilement laisser un peu de glycérine adhérente aux parcelles solides, ou plutôt incluse dans leur intérieur. La digestion avec le noir animal ne va peut-être pas sans introduire un peu de matière étrangère. Enfin, et surtout, la difficulté d'observer les virages a peut-être fait trouver des chiffres de glyocolle trop faibles, ce que je serais porté à croire en raison de l'apparence volumineuse du résidu de glyocolle : une erreur par défaut dans ce cas donne une erreur par excès sur la cyclo-glycyl-glycine, c'est-à-dire sur le total calculé en glyocolle.

Malgré son peu de précision quantitative, cette série d'essais me paraît instructive, en ce qu'elle éclaire les conditions les plus favorables à la production de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine). Il faut éviter de chauffer le glyocolle en présence d'une quantité trop faible de glycérine, car une partie du glyocolle échappe à la réaction, ce qui compliquerait beaucoup l'isolement de la cyclo-glycyl-glycine, et d'autre part une fraction très importante du glyocolle transformé passe à l'état insoluble d'anhydride amorphe polyglycylique.

Les meilleures proportions sont celles qui mettent en œuvre 4 parties de glycérine à 30° B. pour 1 partie de glyocolle. La disparition du glyocolle est alors intégrale. La perte par volatilisation ou dans les lavages alcooliques ne dépasse pas un quart, et peut être restreinte si l'on évite d'employer trop d'alcool pour les lavages. Le rendement pratique en cyclo-glycyl-glycine, pure d'emblée, dépasse 50 pour 100, et peut s'élever facilement par des précautions à observer dans les lavages

alcooliques ⁽¹⁾. L'anhydride polyglycylique amorphe n'est produit qu'en quantité minime, et s'élimine directement par filtration.

Pour une proportion de glycérine supérieure à 4 fois le poids du glyocolle, la réaction fournit aussi très commodément la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) et la proportion d'anhydride insoluble formé diminue encore jusqu'à devenir insignifiante. Mais il n'y a pas d'avantage à employer cet excès de glycérine, car on augmente alors la quantité de cyclo-glycyl-glycine perdue dans les lavages alcooliques.

Il est très intéressant de remarquer que *la faible teneur en glycérine oriente la réaction de déshydratation vers la production de l'anhydride insoluble polyglycylique* (par l'intermédiaire de la triglycyl-glycine). C'est la raison pour laquelle L. Balbiano et D. Trasciatti avaient obtenu des résultats différents des miens; pour 20^s de glyocolle ils n'employaient que 10^s de glycérine, soit 0,5 fois seulement le poids du glyocolle : aussi le produit fondamental résultant de leurs expériences n'était-il autre que l'anhydride « corné » polyglycylique.

CHAPITRE III.

MÉCANISME PROBABLE DE LA SYNTHÈSE DES POLYPEPTIDES PAR LA GLYCÉRINE.

Examinons donc quel peut être le mécanisme intime des condensations décrites. Il en est un dont l'idée s'impose immédiatement à l'esprit, tant par la fonction chimique des corps en présence, que par les analogies puisées

(¹) En étudiant précédemment la préparation de la cyclo-glycyl-glycine, j'ai indiqué des rendements de 70-80 pour 100. Il ne faudrait pas considérer comme une contradiction le chiffre de 50 pour 100 donné ici, car les expériences qui font l'objet du présent Chapitre

dans les études antérieures sur les dérivés d'acides aminés. C'est précisément l'idée d'une *éthérification des aminoacides par la glycérine* : le fait qu'aucun chimiste n'a réussi jusqu'à présent à présenter à l'état de liberté des échantillons de glycérides dérivés des aminoacides n'est pas une objection, bien au contraire.

Supposons en effet pour un instant que les acides α -aminés soient capables de se comporter, en présence de la glycérine, comme des acides organiques simples, non pourvus de la fonction amine, c'est-à-dire de combiner leur fonction acide aux fonctions alcooliques du propandriol, comme le font les acides gras (synthèse des graisses par M. Berthelot). Peu importe d'ailleurs de savoir s'il se formerait des mono-, des di-, ou des triglycérides : l'essentiel est d'avoir un éther de la forme



R représentant un reste de glycéryle, que les deux autres fonctions alcooliques soient elles-mêmes éthérifiées ou soient restées libres.

Demandons-nous quel serait le sort d'un semblable éther, d'un *glycinate de glycéryle*, par exemple, si nous en avions entre les mains un échantillon. Il suffit de nous reporter aux propriétés des éthers éthyliques ou méthyliques des acides aminés, éthers découverts et étudiés par Th. Curtius, et dont E. Fischer a fait par la suite l'universel emploi que l'on sait dans ses remarquables synthèses de polypeptides.

Lorsqu'on prépare, par exemple, le *glycinate d'éthyle*, à peine a-t-on fini de l'isoler de sa solution dans l'éther ordinaire sec, qu'il commence à se détruire en libérant

avaient un but spécial de fractionnement, et l'alcool a été employé largement pour les lavages. En évaporant ces lavages, on détermine, surtout dans les essais 1, 2, 3, une cristallisation assez abondante de cyclo-glycyl-glycine, qui peut être récupérée,

de l'alcool et associant les restes de molécules aminées. Toujours il fournit un mélange, en proportions variables, de cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) et de triglycyl-glycinate d'éthyle (base biurétique de Th. Curtius), c'est-à-dire *précisément les deux chaînes que j'ai moi-même obtenues comme témoins de l'action de la glycérine sur le glycocolle*. A la température du laboratoire, la condensation du glycinate d'éthyle débute immédiatement; elle est aisément reconnaissable en quelques minutes; elle se parfait en quelques heures, quelques jours, ou quelques semaines, suivant que l'on n'a pris aucune précaution spéciale, ou que l'on s'est efforcé comme Th. Curtius ⁽¹⁾ d'exclure la moindre trace d'eau. L'élévation de la température accélère la condensation.

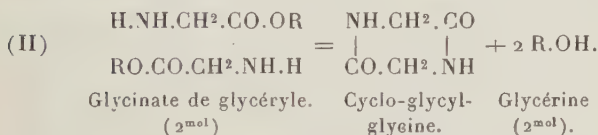
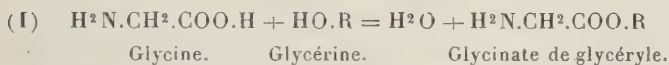
Que deviendra donc le glycinate de glycéryle, dont nous avons supposé la formation, s'il séjourne pendant des heures à la température 170°-175°, puis à la température ordinaire pendant tout le temps nécessaire aux manipulations? Ou la conception générale de la fonction alcoolique n'est qu'un vain mot, ou le glycinate de glycéryle subira le sort de ses congénères les glycinates d'éthyle et de méthyle : il se détruira, avec régénération de l'alcool (la glycérine) et soudure des tronçons d'acides aminés (formation de la cyclo-glycyl-glycine et de la triglycyl-glycine). Si la formation des glycérides a eu lieu au sein du mélange chauffé, elle *doit* donc se traduire à la fin des manipulations, par la trouvaille des polypeptides qui en restent les témoins.

Bien que je n'aie pas isolé jusqu'ici les glycérides des acides aminés, et *précisément parce qu'on ne les trouve pas dans les produits terminaux de la réaction* (du moins en quantité notable), je considère leur formation comme la

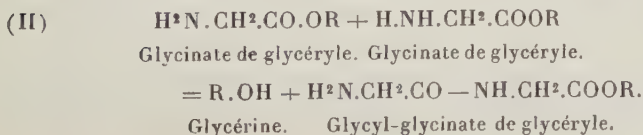
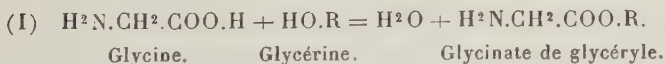
(1) Th. CURTIUS, *Ueber die freiwillige Zersetzung des Glykocoll-esters* (Ber. d. d. chem. Ges., t. XXXVII, 1904, p. 1284).

préface de la synthèse des polypeptides. *Ma réaction est donc une généralisation de la réaction de Th. Curtius*, qui était relative aux éthers éthyliques et méthyliques; la synthèse des polypeptides par la glycérine relève de la fonction alcoolique de ce corps; la propriété peptidogène appartient au propanetriol comme elle appartient à l'éthanol et au méthanol, comme elle appartiendrait sans doute à d'autres alcools convenablement choisis.

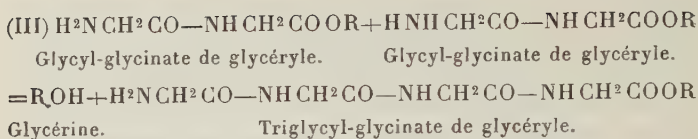
La formation de la *cyclo-glycyl-glycine* (et des autres cyclo-glycyl-glycines homologues qui seront décrites plus tard), s'expliquerait donc par la succession des deux réactions que voici :



Quant à la *triglycyl-glycine*, on conçoit sa formation par l'enchaînement de molécules en série linéaire, avec conservation momentanée d'un groupement glycéryle à l'extrémité de la chaîne, que l'enchaînement passe par un stade intermédiaire de glycyl-glycinate de glycéryle, ou qu'il se fasse d'un seul coup. Ainsi la succession détaillée des phénomènes serait représentée par la série des réactions suivantes :



et

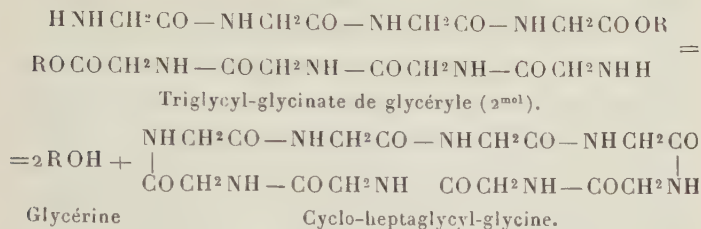


L'aboutissant de cette seconde série de condensations serait donc, non pas la triglycyl-glycine, mais bien son éther glycérique, le *triglycyl-glycinate de glycéryle*, temporairement au moins. Il faudrait, pour libérer la triglycyl-glycine elle-même, une saponification ultérieure, absorbant une molécule d'eau pour régénérer la dernière molécule de glycérine, et dont on s'expliquerait aisément l'intervention au cours des manipulations, notamment pendant les fractionnements dans l'eau chaude.

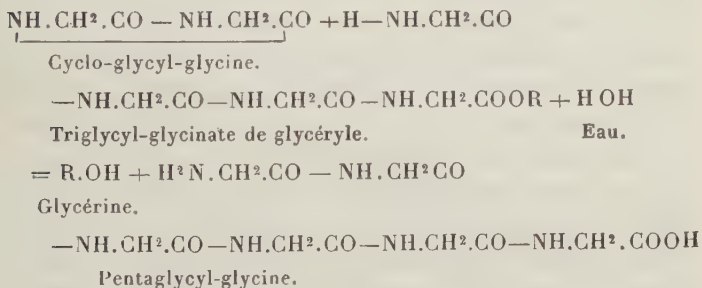
La production, pendant le chauffage au sein de la glycérine, d'un triglycyl-glycinate de glycéryle (et non directement de la triglycyl-glycine elle-même) expliquerait certaines observations de détail que j'ai eu l'occasion de faire et qui pourraient être des indices de la présence réelle d'un glycéride. Ainsi, quand on précipite par un excès d'alcool les substances dissoutes au sein de la glycérine refroidie, la triglycyl-glycine ne précipite pas en totalité d'emblée, mais son dépôt se continue pendant plusieurs jours. Ceci pourrait à la rigueur s'expliquer par un simple phénomène physique de sursaturation, mais s'expliquerait tout aussi bien, sinon mieux, par la présence d'un glycéride de la triglycyl-glycine, glycéride dont la saponification n'aurait lieu que progressivement.

La présence momentanée d'un triglycyl-glycinate de glycéryle au sein de la masse glycérinée expliquerait encore à merveille la production ultérieure de la cyclo-polyglycyl-glycine (anhydride corné), qui serait ainsi sans hésitation possible la *cyclo-heptaglycyl-glycine*, formée

suivant la réaction très régulière que voici :



Enfin, on a vu au Chapitre de la *Pentaglycyl-glycine* que la formation secondaire de cette substance avait échoué dans des échantillons pourtant riches en triglycyl-glycine et en cyclo-glycyl-glycine, mais où l'élimination des dernières traces de glycérine avait été exécutée avec un soin particulièrement méticuleux. Je m'étais demandé à ce moment si ces dernières traces de glycérine particulièrement longues à enlever ne proviendraient pas de la décomposition d'un éther glycérique de la triglycyl-glycine, glycéride nécessaire à la synthèse de la pentaglycyl-glycine. La réaction véritable comporterait une saponification simultanée, c'est-à-dire l'intervention d'une molécule d'eau et la régénération d'une molécule de glycérine, suivant l'équation complète que voici :



Mais il y a plus. Le fait que dans la formation de la cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) s'associent les

restes de 2 molécules, n'a rien de particulièrement intéressant, car il est banal et résulte simplement de ce que chaque molécule a deux extrémités. Il en est tout autrement en ce qui concerne le tétrapeptide (triglycyl-glycine) et en général les chaînes paires supérieures. Pourquoi se forme-t-il un tétrapeptide par union de 4 molécules glyciques avec élimination de 3 molécules de glycérine, plutôt qu'un tripeptide par exemple, par union de 3 molécules glyciques avec élimination de 2 molécules de glycérine? Il y a évidemment ici un facteur particulier, des conditions d'équilibre spéciales qui favorisent le *couplage* des molécules de glycocolle. Ne peut-on se demander si ces conditions favorisant le couplage ne se rencontreraient pas précisément dans le mode même de l'éthérification? Autrement dit, la production de la triglycyl-glycine ne serait-elle par favorisée par la formation préalable d'un *diglycérider* du glycocolle, tandis qu'un *monoglycérider* serait suffisant pour assurer la formation de la cyclo-glycyl-glycine?

On sera fort tenté de donner à la question une réponse affirmative, si l'on se reporte à ce que j'ai dit de la remarquable *Influence de la proportion de glycérine* sur le type de la condensation. La cyclo-glycyl-glycine (2.5-diacipipérazine) apparaît avec une prépondérance qui touche à l'exclusivité quand la glycérine est en grand excès, *condition favorable à la formation d'un monoglycérider*; la triglycyl-glycine et ses dérivés pairs prédominent quand la glycérine est en faible quantité, *condition favorable à la formation d'un diglycérider*. Si l'on ne veut voir là qu'une simple coïncidence fortuite, on sera forcé d'avouer qu'elle est bien intéressante.

En résumé, l'hypothèse de l'éthérification glycérique transitoire explique à merveille et dans leurs moindres détails toutes les observations qu'il m'a été donné de recueillir pendant les années qu'a duré ce travail. Je

n'ai jamais rien constaté qui puisse me mettre en défiance contre cette interprétation.

CHAPITRE IV.

INTÉRÊT BIOLOGIQUE DE LA NOUVELLE SYNTHÈSE PEPTIDOGÈNE.

Pour la première fois on se trouve en présence d'une reproduction synthétique des polypeptides par une méthode dont la comparaison avec les phénomènes naturels de l'ordre biologique mérite un examen approfondi.

Tout en rendant aux remarquables synthèses de E. Fischer l'hommage d'une juste admiration, j'ai dû faire remarquer déjà ⁽¹⁾ que sa méthode ne pouvait, en rien éclairer les biologistes sur le mécanisme intime des phénomènes qu'ils étudient, et cela parce que cette méthode est à la fois indirecte (ou fragmentaire) et artificielle.

« Elle est *indirecte*, car elle ne soude pas ensemble une série d'acides aminés préexistants; mais pour *construire* le $n^{\text{ième}}$ aminoacide à l'extrémité d'une chaîne de rang $(n-1)$, elle est obligée d'apporter *successivement des fragments* qui ne constitueront la molécule de l'acide qu'après un ensemble de réactions. Elle est *artificielle*, car elle met en jeu l'alcool absolu, le gaz chlorhydrique, le brome, le chlorure de thionyle, l'ammoniaque concentrée, bref tout un arsenal de réactifs violents dont ne dispose pas le corps humain.

» La nature procède tout autrement. Notre organisme reçoit une série d'acides aminés séparés les uns des autres par le jeu de la digestion; et ce sont ces aminoacides entiers que doit réassocier notre muqueuse intestinale pour en constituer nos propres matériaux albuminoïdes.

(1) L.-C. MAILLARD, *Recherche du mécanisme naturel de formation des albuminoïdes* (Presse médicale, t. XX, 1912, p. 141).

Pour éclairer le mécanisme de ce processus *direct et naturel*, il est donc indispensable de trouver une nouvelle synthèse des polypeptides qui réponde aux deux conditions suivantes :

» 1^o Partir, non point d'un chlorure d'acide halogéné ou de quelque autre fragment non biologique, mais bien des acides aminés *eux-mêmes*.

» 2^o Obtenir l'enchaînement peptidique de ces acides aminés sans recourir à l'intervention d'autres substances que celles *dont dispose l'organisme*. »

Ma méthode de synthèse répond, on le voit, à ce double programme, puisqu'elle prend les acides α -aminés eux-mêmes, isolés ou en mélange, et les associe sans employer autre chose que la glycérine, substance universellement répandue, comme on le sait, chez tous les êtres vivants.

A vrai dire, je n'ai préparé jusqu'à présent qu'un nombre assez limité de polypeptides, les moins élevés et les moins compliqués, mais cela résulte d'une question de temps. Aucune des tentatives que j'ai pu faire jusqu'ici n'est restée stérile, et cette circonstance est bien de nature à inspirer confiance dans le développement ultérieur des recherches.

Nous pouvons désormais considérer comme acquise la notion fondamentale, à savoir que *la simple action d'un alcool triatomique universellement répandu chez les êtres vivants, la glycérine, suffit à associer les acides aminés suivant le mode même qui préside à leur enchaînement dans les matières protéiques naturelles*.

On a vu dans le Chapitre précédent les raisons qui m'ont amené à considérer la synthèse actuelle comme résultant de l'éthérification glycérique des aminoacides, qui se comportent en cela comme de simples acides gras. Mais tandis que les glycérides des acides gras sont stables et peuvent être conservés à l'état de graisses, la présence du groupe aminogène confère aux glycérides des acides

aminés une fragilité particulière : c'est la raison pour laquelle on ne peut les isoler en nature, et l'on retrouve en leur lieu et place les polypeptides.

La même méthode de traitement direct par la glycérine, qui avait donné à M. Berthelot ⁽¹⁾, il y a plus d'un demi-siècle, la célèbre synthèse des graisses, glycérides *stables* des acides *simples*, nous fournit donc aujourd'hui les premiers termes de la famille protéique, par l'intermédiaire des glycérides *instables* des acides *aminés*.

Aucune objection légitime n'empêche d'ailleurs de comparer le mécanisme de la nouvelle synthèse à celui des réactions biologiques : les deux ordres de phénomènes ne diffèrent par rien d'essentiel, mais seulement par des conditions, aisément réductibles, d'intensité ou de vitesse ⁽²⁾.

Les faits d'ordre chimique qui font l'objet du présent travail, joints aux notions acquises de la physiologie, permettent pour la première fois de présenter une véritable *théorie de la protéogénèse naturelle*, établie sur des bases assez solides pour comporter des corollaires et prévoir des conséquences accessibles au contrôle expérimental.

Dans cette théorie, les acides aminés seraient d'abord combinés à la glycérine par le jeu de systèmes éthérifiants analogues et probablement identiques à ceux qui font la synthèse des graisses en éthérifiant la glycérine par des acides gras. La décomposition spontanée des glycérides d'aminoacides aboutirait ensuite à la constitution des enchaînements protéiques, tandis que la glycérine serait régénérée.

⁽¹⁾ M. BERTHELOT, *Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux* (Ann. de Chim. et de Phys., 3^e série, t. XLI, 1854, p. 216).


⁽²⁾ Voir L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 203-205. Paris, Masson et C^{ie}, 1913.

Ainsi se trouverait éclairé d'un jour inattendu le rôle biologique, assez effacé, et à vrai dire inconnu, de la *glycérine*, qui passerait du rang obscur de banal aliment ternaire à celui d'un agent d'assimilation de premier ordre.

Il faut remarquer, d'ailleurs, que la glycérine intervenant ainsi dans la synthèse protéique serait aussitôt remise en liberté sans déficit, ce qui lui permettrait de servir à de nouvelles condensations, pour se fixer finalement dans la synthèse des graisses.

De cette théorie nouvelle découlent des corollaires biologiques dont certains ont été vérifiés déjà par la recherche physiologique, à titre de simples constatations expérimentales et sans que rien pût en faire soupçonner la raison. Cette raison me paraît apportée par mes recherches chimiques sur la synthèse des polypeptides (1).

(1) Les personnes qui s'intéressent au côté biologique de la question en trouveront une étude plus détaillée dans l'Ouvrage déjà cité: L.-C. MAILLARD, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, p. 206-213.



RÉFRACTION ET ROTATION MAGNÉTIQUES
DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES;

PAR MM. CH. MOUREU, P.-TH. MULLER ET J. VARIN.

Il y a quelques années, l'un de nous publiait un Mémoire sur la réfraction et la dispersion moléculaires des composés à fonction acétylénique (1). On mettait en évidence, dans cette étude, l'influence qu'exerce sur l'exaltation de la réfraction moléculaire la proximité plus ou moins grande de la triple liaison et des autres radicaux négatifs ou peu saturés.

Il était intéressant d'entreprendre un travail analogue en mesurant la rotation magnétique de certaines molécules acétyléniques. Le pouvoir rotatoire magnétique présente en effet de grandes analogies avec la réfraction, et ces deux propriétés optiques offrent fréquemment un parallélisme remarquable. Analogie n'est pourtant pas identité. Comment va se répercuter sur la rotation magnétique la conjugaison de la triple liaison et des radicaux non saturés?

Pour faciliter la comparaison, nous avons uniformisé, autant que possible, la technique et le calcul de nos mesures. Celles-ci ont été exécutées en lumière jaune du sodium et à la température invariable de 25°, aussi bien pour la réfraction que pour la rotation magnétique. Le même échantillon a servi dans les deux cas, et quand nous étions obligés de dissoudre l'un de nos corps (dans l'alcool

(1) Ch. MOUREU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VII, 1906, p. 536.

absolu), nous avons soin d'employer la même solution pour toutes les mesures.

La réfraction est calculée, comme d'habitude, par la formule en n^2 de Lorenz-Lorentz; la réfraction théorique est obtenue à l'aide du nouveau Tableau publié par Roth et Eisenlohr (¹), sauf cependant pour la valeur de la triple liaison; nous avons tiré celle-ci des indices de réfraction et densités de l'œnanthylidène et du caprylidène de M. Moureu (²), à cause de la grande pureté des échantillons.

	Trouvé.	Calculé.	Difference.
OEnanthylidène.....	32,490	30,125	2,365
Caprylidène.....	37,064	34,743	2,321

La moyenne 2,343 sera pour nous l'incrément relatif à la triple liaison. Il est clair que l'exaltation de ces deux carbures sera nulle par définition.

Les rotations magnétiques ont été mesurées à l'aide de l'appareil installé à l'Institut chimique de Nancy; il est formé essentiellement d'une grosse bobine, qui peut être parcourue par un courant de 10 ampères, et qui fournit alors, vers le milieu, un champ d'environ 1100 gauss.

Les liquides sont essayés dans un tube polarimétrique de 20^{cm}, qui occupe toujours exactement le même position dans la bobine.

Le tube est entouré d'un manchon dans lequel circule l'eau d'un thermostat à 25°, si bien que, malgré la chaleur développée dans la bobine par l'effet Joule, le liquide à étudier reste sensiblement à la température de 25°. On sait d'ailleurs qu'une variation de température de 1° ou 2° a fort peu d'action sur la rotation magnétique.

L'appareil polarimétrique est sorti des ateliers Jobin; le polariseur et l'analyseur sont fixés sur une barre de fer mobile autour d'un axe vertical. Un dispositif spécial

(¹) *Refraktometrisches Hilfsbuch*, 1911, p. 128.

(²) *Loc. cit.*, p. 541.

permet de centrer le système, c'est-à-dire de faire coïncider l'axe de la bobine avec ceux du polariseur et de l'analyseur. Le centrage, une fois effectué, se maintient pendant plusieurs années.

Nous avons rapporté nos mesures à de l'eau à 25°; de nombreuses vérifications nous ont montré que la rotation de l'eau restait bien constante, et elles nous permettaient d'ailleurs de tenir compte des petites variations quand elles se produisaient (changement du tube polarimétrique, changement d'ampèremètre, etc.). L'ampèremètre qui nous a servi finalement provient de la maison Mees (Nancy); il a le grand avantage de donner des indications indépendantes de la température de l'instrument. Quand cet appareil indiquait un courant de 10 ampères (maintenu constant à l'aide d'un rhéostat), la rotation de l'eau, dans un tube de 20^{cm}, était de 40,91, défalcation faite de la rotation des opercules de verre (0°0,16).

Chaque mesure était exécutée au moins deux fois (par exemple le matin et l'après-midi), et chaque expérience comprenait un minimum de vingt lectures polarimétriques croisées, c'est-à-dire avec un renversement de courant, de façon à éliminer l'influence du zéro de la graduation polarimétrique. On opérait en lumière jaune du sodium, fournie par un double brûleur Bunsen alimenté au chlorure de sodium pur et fondu.

Calcul des résultats. — On a adopté le mode de calcul de Perkin. L'angle de rotation de l'eau, divisé par sa densité, à 25°, fournit la rotation spécifique de l'eau s_0 . Pour avoir la rotation spécifique d'un liquide, on divise d'abord l'angle de rotation α par la densité d_1^{25} du corps et ensuite ce quotient par s_0 ; la rotation spécifique s est donc égale à

$$s = \frac{\alpha}{ds_0}.$$

Enfin la rotation moléculaire m , également rapportée

à l'eau, s'obtient en multipliant la rotation spécifique s par le facteur $\frac{M}{M_0}$, M étant le poids moléculaire du corps; $M_0 = 18,016$, le poids moléculaire de l'eau.

Quand le corps est solide et qu'on est obligé d'opérer en solution, on étudie d'abord le dissolvant pur (ici de l'alcool absolu), puis on procède aux mesures de la solution, et l'on calcule la rotation spécifique du corps dissous en s'aidant de la règle des mélanges bien connue de Verdet.

Il nous reste à dire comment nous avons calculé les rotations moléculaires théoriques. Pour les corps de la série grasse, on ne rencontre nulle difficulté. Il suffit d'employer les modules de Perkin, que nous avons empruntés en partie à la monographie de Schönrock ⁽¹⁾, ou bien calculés d'après les données du même Ouvrage. Voici ces modules :

C.....	0,515	O-O (acides)....	0,388
H.....	0,254	O-O (éthers)....	0,325
O (alcool).....	0,196	NH ²	1,256
O (cétone).....	0,354		

Faute de mieux, nous avons pris, pour le groupement NH² des amides, la valeur qu'il possède dans les amines primaires.

Nous avons tiré ici, comme pour la réfraction, le module de la triple liaison de l'œnanthylidène et du caprylidène :

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
œEnanthylidène	8,310	6,653	1,657
Caprylidène.....	9,310	7,676	1,634

La moyenne 1,650 représentera l'influence normale de la triple liaison, un poids double étant donné aux mesures, plus nombreuses, exécutées avec l'œnanthylidène.

La question est moins simple pour les substances aromatiques. Comme il s'agissait, avant tout, de comparer entre elles les données de la réfraction et celles de la rota-

⁽¹⁾ GRAHAM-OTTO, t. I, 3^e Partie, 1898, p. 793.

tion magnétique, nous nous sommes décidés à procéder à des calculs tout à fait symétriques, c'est-à-dire à conserver les mêmes modules dans les deux séries, grasse et aromatique. Ici se présente une difficulté : le module de la *double* liaison possède, pour la réfraction, la même valeur, qu'il s'agisse d'un carbure aliphatique ou benzénique; il est donc naturel de le garder dans tous les calculs. Par contre le module de la double liaison n'a pas une valeur aussi fixe en rotation magnétique. Nous avons choisi un des chiffres les mieux déterminés, celui qui dérive de la comparaison de l'hexane et de l'hexylène (1). Ces corps se rapprochent d'ailleurs de l'œnanthylidène et du caprylidène, qui nous ont servi de types pour le module de la triple liaison.

Rotation magnétique de l'hexylène.....	7,463
» de l'hexane.....	6,666
Différence.....	<u>0,797</u>

Ajoutons deux fois le module de l'hydrogène 0,508; nous aurons celui de la double liaison 1,305. Tel est le nombre que nous adopterons; il ne diffère d'ailleurs que de $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de ceux que l'on pourrait déterminer au moyen d'autres données moins certaines.

Avec ce module nous calculons, pour le radical phényle C^6H^5 , la rotation magnétique 8,275, ce qui donne, pour le benzène, la rotation moléculaire 8,529. La rotation moléculaire trouvée par Perkin étant 11,284 (2), la différence monte à 2,755, et la différence relative à 24,41 pour 100. L'écart est ici considérable, alors qu'il est négligeable pour la réfraction quand on procède absolument de la même manière (3).

(1) SCHÖNROCK, *loc. cit.*, p. 811.

(2) PERKIN, *Chem. Soc.*, t. LXIX, 1896, p. 1241.

(3) Voir, par exemple, EISENLOHR, *Spectrochemie organ. Verbind.*, 1912, p. 105.

Les corps que nous avons employés étaient très purs; ils avaient été obtenus suivant les méthodes décrites par M. Moureu.

Dans les Tableaux ci-dessous, les diverses lettres ont les significations suivantes :

d_4^{25} la densité à la température de 25^0 , rapportée au vide et à l'eau à 4^0 ;

M le poids moléculaire de la substance;

n l'indice de réfraction à la température de $25^0,0$ et en lumière jaune du sodium;

\mathfrak{N} la réfraction spécifique $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$;

\mathfrak{M} la réfraction moléculaire $\mathfrak{M} = M \times \mathfrak{N}$;

\mathfrak{M}_c la réfraction moléculaire calculée;

E la différence $\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_c$, c'est-à-dire l'exaltation de la réfraction moléculaire;

E % l'exaltation relative $\frac{\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_c}{\mathfrak{M}} \times 100$;

s la rotation magnétique spécifique, définie plus haut;

m la rotation magnétique moléculaire;

m_c la rotation moléculaire calculée;

e la différence $m - m_c$, c'est-à-dire l'exaltation de la rotation moléculaire;

e % l'exaltation relative $\frac{m - m_c}{m} \times 100$.

OEnanthylidène $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C} \equiv \text{CH}$ ($M = 96,096$).

Pour la réfraction, nous avons pris les données de M. Moureu (1), rapportées au poids moléculaire 96,096.

$$d_4^{25} = 0,7288.$$

$$\mathfrak{M}_D = 32,490; \text{ calculée sans triple liaison : } 30,125.$$

$$s = 1,5580; m = 8,310; \text{ calculée sans triple liaison : } 6,653.$$

(1) *Loc. cit.*, p. 512.

Caprylidène $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^8\text{C} \equiv \text{CH}$ ($M = 110, 11$).

Pour les réfractions, nous avons pris aussi les données de M. Moureu, rapportées au poids moléculaire 110, 11.

$$d_4^{25} = 0,7414.$$

$$\mathfrak{N}_D = 37,064; \text{calculée sans triple liaison : } 34,743.$$

$$s = 1,5234; m = 9,310; \text{calculée sans triple liaison : } 7,676.$$

Diacétal $\left(\text{C} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{O C}^2\text{H}^5 \\ \text{O C}^2\text{H}^5 \end{array} \right)^2$ ($M = 230, 18$).

$$d_4^{25} = 0,9495; n = 1,4310.$$

$$\mathfrak{N} = 0,2726; \mathfrak{N} = 62,743; \mathfrak{N}_c = 62,128; E = 0,615; E^0/0 = 0,98.$$

$$s = 1,0653; m = 13,61; m_c = 14,06; e = -0,45; e^0/0 = -3,31.$$

La rotation théorique du corps a été calculée en partant de la valeur (6,968) trouvée par Perkin pour l'acétal ordinaire (1).

ACIDES.

Acide hexylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$ ($M = 154, 11$).

$$d_4^{25} = 0,9438; n = 1,4596.$$

$$\mathfrak{N} = 0,2900; \mathfrak{N} = 44,684; \mathfrak{N}_c = 43,240; E = 1,444; E^0/0 = 3,23.$$

$$s = 1,239; m = 10,598; m_c = 10,229; e = 0,369; e^0/0 = 3,48.$$

Acide phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$ ($M = 146, 05$).

(Solution alcoolique à 10,215 pour 100.)

$$d_4^{25} = 0,8162; n = 1,3788 \text{ (solution)}.$$

$$\mathfrak{N} = 0,3070; \mathfrak{N} = 44,835; \mathfrak{N}_c = 39,639; E = 5,196; E^0/0 = 11,59.$$

$$s = 2,0549; m = 16,659; m_c = 12,112; e = 4,547; e^0/0 = 27,29.$$

Réfraction spécifique de l'alcool : 0,2803.

Rotation spécifique de l'alcool : 1,0892.

ÉTHERS-SELS.

Amylpropiolate d'éthyle $\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOC}^2\text{H}^5$ ($M = 168, 12$).

$$d_4^{25} = 0,9100; n = 1,4453.$$

$$\mathfrak{N} = 0,2926; \mathfrak{N} = 49,198; \mathfrak{N}_c = 47,975; E = 1,223; E^0/0 = 2,49.$$

$$s = 1,2383; m = 11,556; m_c = 11,189; e = 0,367; e^0/0 = 3,18.$$

(1) *Chem. Soc.*, t. XLV, 1884, p. 507.

Hexylpropiolate d'éthyle $C^6H^{13}.C\equiv C.COOC^2H^5$ ($M=182,14$).

$$d_4^{25} = 0,9032; n = 1,4464.$$

$$\mathcal{N} = 0,2955; \mathcal{N} = 53,820; \mathcal{N}_c = 52,593; E = 1,227; E^0_0 = 2,28.$$

$$s = 1,2438; m = 12,576; m_c = 12,212; e = 0,364; e^0_0 = 2,89.$$

Hexylpropiolate de propyle $C^6H^{13}C\equiv C.COOC^3H^7$ ($M=196,15$).

$$d_4^{25} = 0,8946; n = 1,4475.$$

$$\mathcal{N} = 0,2989; \mathcal{N} = 58,639; \mathcal{N}_c = 57,211; E = 1,428; E^0_0 = 2,44.$$

$$s = 1,2609; m = 13,730; m_c = 13,235; e = 0,495; e^0_0 = 3,61.$$

Phénylpropiolate de méthyle $C^6H^5C\equiv C.COOC^1H^3$ ($M=160,06$).

$$d_4^{25} = 1,0830; n = 1,5618.$$

$$\mathcal{N} = 0,2993; \mathcal{N} = 47,911; \mathcal{N}_c = 44,375; E = 3,536; E^0_0 = 7,38.$$

$$s = 1,9980; m = 17,752; m_c = 13,029; e = 4,723; e^0_0 = 26,61.$$

Phénylpropiolate d'éthyle $C^6H^5C\equiv C.COC^2H^5$ ($M=174,08$).

$$d_4^{25} = 1,0550; n = 1,5502.$$

$$\mathcal{N} = 0,3022; \mathcal{N} = 52,597; \mathcal{N}_c = 48,993; E = 3,604; E^0_0 = 6,85.$$

$$s = 1,9627; m = 18,965; m_c = 14,095; e = 4,870; e^0_0 = 25,68.$$

Le même, dissous dans l'alcool absolu.

(Solution à 12,56 pour 100.)

$$d_4^{25} = 0,8139; n = 1,3792 \text{ (solution)}.$$

$$\mathcal{N} = 0,3103; \mathcal{N} = 54,008; \mathcal{N}_c = 48,993; E = 5,015; E^0_0 = 9,28.$$

$$s = 1,9661; m = 18,996; m_c = 14,095; e = 4,901; e^0_0 = 25,80.$$

L'influence de l'alcool s'exerce plus vivement sur la réfraction que sur la rotation magnétique.

Éther acétylène-dicarbonique ($\equiv C.COOC^2H^5$) $_2$ ($M=170,08$).

$$d_4^{25} = 1,0657; n = 1,4405.$$

$$\mathcal{N} = 0,2477; \mathcal{N} = 42,121; \mathcal{N}_c = 40,393; E = 1,728; E^0_0 = 4,10.$$

$$s = 1,8187; m = 9,617; m_c = 8,960; e = 0,657; e^0_0 = 6,83.$$

CÉTONES.

Acétylphénylacétylène $C^6H^5C\equiv C.CO.CH^3$ ($M=144,06$).

$$d_4^{25} = 1,0223; n = 1,5710.$$

$$\mathcal{N} = 0,3214; \mathcal{N} = 46,306; \mathcal{N}_c = 42,732; E = 3,574; E^0_0 = 7,72.$$

$$s = 2,2067; m = 17,646; m_c = 13,111; e = 4,535; e^0_0 = 25,70.$$

Propionylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C.CO.C^2H^5$ ($M = 158,08$).

$$d_4^{25} = 1,0057; n = 1,5600.$$

$$\mathcal{N} = 0,3215; \mathcal{N} = 50,827; \mathcal{N}_c = 47,350; E = 3,477; E^0_0 = 6,84.$$

$$s = 2,1191; m = 18,595; m_c = 14,134; e = 4,461; e^0_0 = 23,99.$$

Butyrylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C.CO.C^3H^7$ ($M = 172,10$).

$$d_4^{25} = 0,9858; n = 1,5517.$$

$$\mathcal{N} = 0,3240; \mathcal{N} = 55,755; \mathcal{N}_c = 51,968; E = 3,787; E^0_0 = 6,79.$$

$$s = 2,0843; m = 19,911; m_c = 15,157; e = 4,754; e^0_0 = 23,88.$$

Isovalérylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C.CO.C^3H^9$ ($M = 186,11$).

$$d_4^{25} = 0,9625; n = 1,5410.$$

$$\mathcal{N} = 0,3265; \mathcal{N} = 60,757; \mathcal{N}_c = 56,586; E = 4,171; E^0_0 = 6,87.$$

$$s = 2,0490; m = 21,168; m_c = 16,286; e = 4,882; e^0_0 = 23,06.$$

Caproylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C.CO.C^5H^{11}$ ($M = 200,12$).

$$d_4^{25} = 0,9650; n = 1,5323.$$

$$\mathcal{N} = 0,3212; \mathcal{N} = 64,288; \mathcal{N}_c = 61,204; E = 3,084; E^0_0 = 4,80.$$

$$s = 1,9295; m = 21,435; m_c = 17,203; e = 4,232; e^0_0 = 19,74.$$

Benzoylphénylacétylène $C^6H^5C \equiv C.COC^6H^5$ ($M = 206,08$).

(Solution alcoolique à 15,318 pour 100.)

$$d_4^{25} = 0,8255; n = 1,3946 \text{ (solution)}.$$

$$\mathcal{N} = 0,3447; \mathcal{N} = 71,032; \mathcal{N}_c = 62,220; E = 8,812; E^0_0 = 12,41.$$

$$s = 2,4830; m = 28,403; m_c = 20,109; e = 8,294; e^0_0 = 29,19.$$

AMIDES.

Amylpropiolamide $C^5H^{11}C \equiv C.CO.NH^2$ ($M = 139,11$).

(Solution alcoolique à 17,734 pour 100.)

$$d_4^{25} = 0,8150; n = 1,3806 \text{ (solution)}.$$

$$\mathcal{N} = 0,3041; \mathcal{N} = 42,296; \mathcal{N}_c = 40,519; E = 1,777; E^0_0 = 4,20.$$

$$s = 1,379; m = 10,653; m_c = 10,184; e = 0,469; e^0_0 = 4,40.$$

Phénylpropiolamide $C^6H^5C \equiv C.CO.NH^2$ ($M = 145,07$).

(Solution alcoolique à 11,570 pour 100.)

$$d_4^{25} = 0,8201; n = 1,3840 \text{ (solution)}.$$

$$\mathcal{N} = 0,3218; \mathcal{N} = 46,681; \mathcal{N}_c = 41,536; E = 5,145; E^0_0 = 11,02.$$

$$s = 2,2886; m = 18,43; m_c = 13,09; e = 5,34; e^0_0 = 28,97.$$

Il résulte de l'examen de ces Tableaux que, sans exception, l'introduction d'une triple liaison dans une molécule produit une exaltation, c'est-à-dire une augmentation anormale du pouvoir réfringent. Cette augmentation est bien plus grande pour les corps de la série aromatique. Ces faits ont été constatés et commentés dans le travail déjà cité de M. Moureu (p. 566).

Il en est de même pour le pouvoir rotatoire magnétique, sauf le cas unique du diacétal, qui manifeste une légère dépression; ce corps ne subit d'ailleurs qu'une exaltation relative assez peu accentuée.

Il était intéressant de comparer l'exaltation de la réfraction à celle de la rotation magnétique, afin de se rendre compte si l'un des phénomènes est plus sensible que l'autre à l'influence de la triple liaison. Les unités de réfraction et de rotation étant radicalement différentes, la comparaison ne peut se faire qu'à l'aide de l'exaltation *relative*, obtenue en divisant la différence exaltation trouvée moins exaltation calculée par l'exaltation trouvée.

Le Tableau suivant, auquel nous avons joint le benzène, permet d'avoir un coup d'œil d'ensemble :

	E pour 100.	e pour 100.
OEnanthylidène, $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{C} \equiv \text{CH}$	0	0
Caprylidène, $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^5\text{C} \equiv \text{CH}$	0	0
Diacétal, $\left(\text{C} - \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}\right)^2$	0,98	-3,31
Acide hexylpropiolique, $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOH}$	3,23	3,48
Acide phénylpropiolique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOH}$	11,59	27,29
Amylpropiolate d'éthyle, $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOC}^2\text{H}^5$...	2,49	3,18
Hexylpropiolate d'éthyle, $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOC}^2\text{H}^5$...	2,28	2,89
Hexylpropiolate de propyle, $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOC}^3\text{H}^7$..	2,44	3,61
Phénylpropiolate de méthyle, $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOCH}^3$..	7,38	26,61
Phénylpropiolate d'éthyle, $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \equiv \text{C}.\text{COOC}^2\text{H}^5$...	6,85	25,68
Le même dans l'alcool absolu, »	9,28	25,80
Éther acétylène-dicarbonique ($\equiv \text{C}.\text{COOC}^2\text{H}^5$) ²	4,10	6,83

	E pour 100.	e pour 100.
Acétylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.CH^3$	7,72	25,70
Propionylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.C^2H^5$. . .	6,84	23,99
Butyrylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.C^3H^7$	6,79	23,88
Isovalérylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.C^4H^9$	6,87	23,06
Caproylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.C^5H^{11}$	4,80	19,74
Benzoylphénylacétylène, $C^6H^5C \equiv C.CO.C^6H^5$	12,41	29,19
Amylpropiolamide, $C^6H^5C \equiv C.CO.NH^2$	4,20	4,40
Phénylpropiolamide, $C^6H^5C \equiv C.CO.NH^2$	11,02	28,97
Benzène, C^6H^6	0	24,41

On voit que, pour les substances de la série grasse, l'exaltation rotatoire (relative) dépasse l'exaltation de la réfraction, mais sans que les différences deviennent bien grandes. Chez les corps benzéniques, au contraire, l'exaltation rotatoire l'emporte de beaucoup, ainsi que nous pouvions le prévoir après le calcul théorique que nous avons donné plus haut de la rotation du benzène (1).

Cette différence énorme tient donc à deux causes :

1^o Contrairement à ce qui se passe pour la réfraction, on ne peut calculer exactement la rotation des carbures benzéniques en partant des modules valables en série grasse; la rotation magnétique est donc plus sensible que la réfraction à l'action de la chaîne fermée.

2^o La triple liaison de nos corps acétyléniques accentue encore la divergence (d'accord ici avec la réfraction), soit à cause du voisinage du noyau benzénique, soit par conjugaison avec des radicaux négatifs (ou peu saturés), tel que le carbonyle ou le carboxyle. Nous constatons, en effet, que les corps acétyléniques qui renferment le radical phényl montrent tous une exaltation rotatoire supé-

(1) Dans une Note préliminaire des *Comptes rendus* (t. 157, 1913, p. 679), nous avons pris arbitrairement comme point de départ la rotation magnétique du benzène lui-même; il en résulte naturellement que les exaltations sont beaucoup plus petites.

rieure à celle du benzène en *valeur absolue*, bien que, dans certains cas, l'exaltation *relative* du benzène puisse l'emporter.

En résumé, il résulte de ce travail sur les substances acétyléniques que, si pour les corps de la série grasse on observe une analogie indéniable entre l'allure de la réfraction et celle de la rotation magnétique, il n'en est pas de même pour les molécules benzéniques : chez celles-ci la rotation magnétique est bien plus sensible que la réfraction aux diverses influences constitutives.

RECHERCHES SUR DIVERS COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES,

DEUXIÈME MÉMOIRE ⁽¹⁾;

PAR M. R. LESPIEAU.

I. *Passage des éthers-oxydes des glycols acétyléniques à ces glycols.* — L'action du trioxyméthylène sur les composés magnésiens mixtes, dérivés des carbures biacétyléniques ou des alcools acétyléniques vrais, peut fournir des glycols acétyléniques; ainsi Jotsitch a pu, par ce moyen, passer de l'acétylène au glycol $\text{CH}^2\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Mais c'est là un moyen généralement pénible; le rendement est peu élevé, ne serait-ce que par suite de la production inévitable de formals, difficiles à isoler, et très stables vis-à-vis des agents d'hydrolyse; or la matière première, carbures biacétyléniques ou alcools acétyléniques, est assez pénible à obtenir pour que la question des rendements ait ici une importance toute particulière.

(¹) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. XXVII, 1912, p. 137.

En outre, l'extraction du glycol du milieu où il a pris naissance est laborieuse; ces glycols sont souvent peu solubles dans l'éther, ce qui rend très longues les extractions par ce solvant; leur distillation, même sous pression réduite, est parfois impossible; ceux qui, cependant, distilleraient s'ils étaient purs, se décomposent d'une façon explosive en présence des sels qu'ils contiennent par suite de leur mode de préparation même.

En fait, le glycol $C^1H^6O^2$ de Jotsitch ne s'isole pas sans peine, et lorsque j'ai cherché à obtenir le glycol



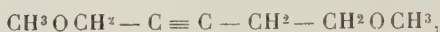
en partant du trioxyméthylène et du bipropargyle, je n'ai pu y réussir. En présence d'éther en excès, le dérivé dimagnésien du carbure semblait ne pas agir sur le trioxyméthylène; lorsqu'on chassait la majeure partie de l'éther, il y avait généralement destruction explosive de la masse, qui devenait incandescente. Réussissait-on à éviter cet écueil, on se trouvait en présence d'une masse goudronneuse, dont on ne tirait rien de défini.

Par contre, en remplaçant le trioxyméthylène par l'éther chlorométhylrique, on a une réaction régulière, donnant des rendements très acceptables; l'extraction du diéther qui se forme n'offre pas de difficultés spéciales, car ce corps est soluble dans l'éther, et l'on peut le distiller. Aussi ai-je été amené à chercher si le passage de ces éthers aux glycols correspondants s'effectuerait aisément.

A cet effet, j'ai eu recours au procédé classique qui consiste à déméthyliser les éthers-oxydes par l'acide bromhydrique; seulement, si l'on opérait sur le composé acétylénique lui-même, on aurait une fixation de l'hydracide sur la (ou les) triple liaison, et il serait difficile de passer ensuite des composés bromoéthyléniques formés aux glycols acétyléniques, du moins avec des rendements convenables.

Pour éviter cet inconvénient, j'ai jugé préférable, avant d'essayer la déméthylation, de fixer 2^{at} de brome sur chaque triple liaison; cette fixation se fait bien (celle de 4^{at} serait inutile et d'ailleurs difficile à obtenir), et quand la déméthylation est obtenue, on élimine le brome introduit à l'aide de la poudre de zinc.

Les essais ont porté sur les éthers suivants :



Les composés que donnent ces corps après fixation de 2^{at} de brome sur leurs triples liaisons ont été décrits dans le Mémoire précédent, à l'exception du second :



lequel est un liquide bouillant à 132° sous 15^{mm}. (On y a trouvé 55,63 pour 100 de brome; une cryoscopie acétique a indiqué 289 comme poids moléculaire.)

La déméthylation s'obtient en faisant passer un courant d'acide bromhydrique gazeux dans l'éther maintenu au bain-marie (pour le dérivé du bipropargyle il y a avantage à chauffer au bain d'eau salée). On suit l'opération en recueillant le bromure de méthyle; quand il ne se dégage plus de ce corps, on continue à faire passer de l'acide bromhydrique pendant 1 heure environ, puis on laisse refroidir, et l'on voit alors le contenu du ballon, dans lequel on avait opéré, se prendre en masse.

On redissout celui-ci dans de l'oxyde d'éthyle, on agite la solution avec du carbonate de soude et de l'eau, on décante et l'on sèche au sulfate de soude; l'évaporation de l'éther fournit des cristaux. On achève la purification de ceux-ci en les redissolvant dans un liquide bouillant, qui les laisse déposer par refroidissement (pétrole bouillant à 80° pour le corps en C¹, même pétrole additionné d'un

peu de benzène pour le corps en C^5 , alcool à 96^0 pour le corps en C^6).

Les trois composés ainsi obtenus renferment des atomes de brome dont les uns font partie de groupements $—CH^2Br$ et les autres de groupements $—CBr=$.

Les premiers présentent une très grande aptitude réactionnelle. Si, par exemple, après avoir dissous l'un des composés bromés en question dans l'alcool, on lui ajoute une solution de nitrate d'argent dans l'alcool étendu, on obtient d'abord un liquide parfaitement limpide, mais, au bout de peu de temps, on voit apparaître un louche qui va en s'accroissant, puis il se forme un précipité. Au bout d'une douzaine d'heures à froid, d'une demi-heure au bain-marie, tout le brome des $—CH^2Br$ est précipité, et il n'y a que lui; on peut ainsi doser bien exactement le brome primaire, malgré la présence d'autre brome.

Les composés qu'a fournis l'action de l'acide bromhydrique sur les trois éthers méthyliques employés sont les suivants :

Le corps $CH^2Br — CBr = CBr — CH^2Br$ fond à $69^0,5-70^0,5$. Par cryoscopie acétique, on lui a trouvé un poids moléculaire égal à 380. Un dosage de brome par la chaux au rouge a indiqué 86,31 pour 100 de ce métal-loïde; un dosage par action du nitrate d'argent à froid 42,62.

Le corps $CH^2Br — CBr = CBr — CH^2 — CH^2OH$ fond à 64^0-65^0 . Cryoscopie acétique, 338; brome pour 100 total, 74,3; brome précipité par le nitrate d'argent à froid, 24,60. Carbone pour 100, 18,41; hydrogène, 2,20. On a fait ici une analyse complète, parce qu'on ne s'attendait pas à trouver de l'oxygène; l'analyse établit la présence de ce corps, et ce résultat est confirmé par l'existence d'une fonction alcool, que met en évidence l'obtention d'une phényluréthane par action du carbanile. On purifie

celle-ci par deux cristallisations successives, la première dans le pétrole bouillant, la seconde dans l'alcool aqueux. Cette phényluréthane fond à 88°-89°. On y a trouvé 54,32 pour 100 de brome.

Il est curieux de voir ici l'action de l'acide bromhydrique transformer simultanément deux groupements $\text{—CH}^2\text{OCH}^3$ faisant partie d'une même molécule, l'un en $\text{—CH}^2\text{Br}$, l'autre en $\text{—CH}^2\text{OH}$. D'après les résultats observés sur les deux autres diéthers analogues étudiés ici, il y a lieu d'admettre que c'est le groupe $\text{—CH}^2\text{OCH}^3$ de l'ensemble $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{CH}^2$ et non l'autre qui s'est transformé en $\text{—CH}^2\text{OH}$, ainsi que le suppose la formule développée donnée ci-dessus.

Le corps $(\text{CH}^2\text{Br} \text{—} \text{CBr} = \text{CBr} \text{—} \text{CH}^2)^2$ fond à 86°-87° : Cryoscopie acétique, 602 ; la théorie voudrait 584 ; l'abaissement n'était que 0°, 19 pour une solution contenant 39^g d'acide acétique et 18,145 de bromure ; à 16° cette solution est probablement sursaturée ; brome total, 81,79 ; brome précipité par le nitrate d'argent à 80°, 27,22.

Pour passer de ces bromures aux glycols cherchés, on a eu recours à un intermédiaire, celui des acétines, qui s'obtiennent quantitativement par action du nitrate d'argent en présence d'anhydride acétique (dans le cas du composé en C^5 , on a remplacé cet anhydride par de l'alcool absolu en vue de ménager la fonction alcool déjà présente).

On est arrivé ainsi aux trois acétines suivantes :

$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{CH}^2 \text{—} \text{CBr} = \text{CBr} \text{—} \text{CH}^2.\text{C}^2\text{H}^3.\text{O}^2$ qui, par refroidissement de sa solution dans le pétrole bouillant, fond à 61°. Cryoscopie acétique, 339 ; brome pour 100 : trouvé, 48,50.

$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{CH}^2 \text{—} \text{CBr} = \text{CBr} \text{—} \text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$, liquide bouillant à 168° sous 16^{mm}. Cryoscopie acétique, 290 ; brome pour 100 : trouvé, 52,45.

$(C^2H^3O^2.CH^2—CBr = CBr — CH^2)^2$ qui, par refroidissement de sa solution dans l'alcool aqueux bouillant, fond à 59^0-60^0 . Brome pour 100 : trouvé, 59,10.

Pour saponifier ces acétines, on a dissous, dans de l'alcool à 80^0 , 1^{at} de sodium par fonction éther-sel, et l'on a versé cette solution dans un mélange d'alcool ordinaire et d'acétine. Vingt-quatre heures après, on chasse l'alcool par distillation et l'on reprend le résidu par le benzène bouillant dans le cas des glycols en C^4 et en C^6 , par l'éther dans le cas du glycol en C^3 . Ce dernier, toutefois, n'a été obtenu que liquide, et en quantité trop faible pour pouvoir être purifié.

Le glycol $CH^2OH—CBr = CBr — CH^2OH$, obtenu comme il vient d'être dit, fond à $116^0,5-117^0,5$; c'est le point de fusion du glycol résultant de la fixation de 2^{at} de brome sur le butinediol $CH^2OH—C \equiv C — CH^2OH$; il y a donc identité entre ces deux composés bromés.

Ce glycol $C^4H^6Br^2O^2$ réagit sur le carbanile en donnant une diphényluréthane fondant à 186^0-187^0 . Celle-ci se purifie par dissolution dans l'alcool bouillant; lors du refroidissement, elle cristallise. On y a trouvé 33,20 pour 100 de brome.

Le glycol $(CH^2OH—CBr = CBr — CH^2)^2$ fond à 116^0-117^0 , on y a trouvé 69,77 pour 100 de brome; sa diphényluréthane, dissoute dans l'acétate d'éthyle bouillant, se dépose cristallisée fondant à 205^0-206^0 . On y a trouvé pour 100 : C, 37,64; H, 2,90; Br, 46,10.

La débromuration de ces glycols s'effectue de la façon suivante : on les dissout dans de l'alcool à 96^0 , porte le liquide à 50^0-60^0 , puis ajoute par petites quantités de la poudre de zinc (environ $\frac{1}{10}$ en sus de la quantité théorique). A chaque addition, il se produit une ébullition qui se calme vite; quand tout le zinc a été introduit, on abandonne 1 heure à 80^0 , filtre ensuite pour éliminer l'excès de zinc, puis sature le liquide filtré de gaz ammoniac. Quelques

heures après, on chasse l'excès d'ammoniaque par la chaleur, on filtre pour éliminer l'hydrate de zinc, puis on distille l'alcool restant au bain-marie.

Le résidu cristallisé restant après le départ de l'alcool est repris par l'acétate d'éthyle bouillant dans le cas du glycol en C⁴, par le benzène bouillant dans le cas du glycol en C⁸. Par refroidissement, ces solvants laissent déposer les glycols cherchés.

Le glycol $\text{CH}_2\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ en C⁴, auquel on arrive ainsi, est bien le glycol de Jotsitch.

Le glycol $(\text{CH}_2\text{OH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2)^2$ en C⁸ est nouveau. Obtenu par refroidissement de ses solutions benzéniques, il se présente sous forme d'un feutrage d'aiguilles plates, à l'aspect soyeux, dont le toucher et la porosité vis-à-vis des liquides rappellent ceux de l'ouate. Ce glycol est un peu soluble dans l'eau; l'évaporation de ses solutions aqueuses fournit des cristaux, mais ils sont moins jolis que les précédents. Ce glycol fond à 88°,5-89°,5; une cryoscopie acétique a donné 137; on y a trouvé pour 100 : C, 69,36; H, 7,33.

On en obtient facilement la diphényluréthane par action du carbanile. Par refroidissement de sa solution dans le benzène bouillant, celle-ci se dépose en cristaux fondant à 180°. On y a trouvé pour 100 : C, 70,07; H, 5,25.

La diacétine du même glycol en C⁸ se prépare en maintenant celui-ci à 100° après l'avoir additionné d'anhydride acétique et d'une trace de chlorure de zinc. Au bout de quelques heures, on fait le vide dans le ballon où l'on a opéré, ce qui élimine l'acide et l'anhydride acétiques; par refroidissement, le résidu cristallise. On le reprend par le benzène, où il est assez soluble; l'évaporation de ce solvant fournit des cristaux tabulaires, on les redissout dans le pétrole bouillant, qui, par refroidissement, laisse déposer des aiguilles fondant à 59°-60°. On y a trouvé pour 100 : C, 64,74; H, 6,40.

Le glycol $C^8H^{10}O^2$ fixe le brome; en l'absence de solvant l'action est très violente, mais en additionnant le brome de trente fois son poids de chloroforme, on obtient le glycol $(CH^2OH - CBr = CBr = CH^2)^2$ fondant à 116° , d'où l'on a dérivé le glycol biacétylénique en question ici.

En mélangeant 1^{mol} de cet octadiinediol avec 4^{at} d'iode en présence de chloroforme, on voit la décoloration s'effectuer peu à peu; le produit ainsi obtenu, redissous dans le benzène bouillant, donne par refroidissement des cristaux fondant à $147^\circ,5-148^\circ,5$; ceux-ci répondent bien à la formule $(CH^2OH - CI = CI - CH^2)^2$; on y a trouvé $78,24$ d'iode pour 100.

La fixation des halogènes s'arrête nettement quand le glycol a absorbé 4^{at} ; il n'en est pas de même lorsqu'on fixe de l'hydrogène en présence de noir de platine. En une demi-heure, $68,9$ du glycol $C^8H^{10}O^2$ dissous dans de l'alcool à 70° ont absorbé un peu plus de 4^1 d'hydrogène, soit environ 9^{at} par molécule, et il semble que l'absorption aurait continué si l'on n'avait pas arrêté l'expérience.

Les résultats de cette hydrogénation sont tout à fait du même genre que ceux dont j'ai déjà donné la description à propos des autres glycols acétyléniques. On obtient simultanément le glycol saturé linéaire en C^8 et l'alcool provenant de la transformation d'un des groupements CH^2OH de ce glycol en groupement CH^3 (et très probablement aussi de l'octane, mais je n'ai pas mis en évidence la production de ce carbure).

Après filtration pour éliminer le platine, distillation au bain-marie pour expulser l'alcool ordinaire, on fait le vide tout en restant à 100° . Il passe alors un liquide, tandis qu'il reste dans le ballon un résidu qui cristallise par refroidissement.

Le liquide redistillé passe à 193° sous 750^{mm} ; refroidi par un mélange de glace et de sel, il cristallise pour fondre ensuite à -14° . Traité par l'isocyanate de phényle, il

donne un corps très peu soluble dans le pétrole qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 74°.

De cet ensemble de propriétés et des résultats fournis par les hydrogénations déjà décrites (*loc. cit.*), on peut conclure qu'on est en présence de l'octanol-1.

Le point d'ébullition de cet alcool varie un peu avec les auteurs : Bischoff (*D. ch. Ges.*, t. XXXII, p. 1950) indique 193°; Zander (*Lieb. Ann.*, t. CCXXIV, p. 84) donne 195°; d'après Franchimont (*Rec. trav. ch. P.-B.*, t. XVI, p. 132), le point de fusion de cet alcool est —15°; enfin, d'après Bouveault et Blanc (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. I, p. 673), sa phényluréthane fond à 74°.

Le résidu, qui cristallise dans le ballon, distille à 172° sous 20^{mm}; après cristallisation dans un mélange de pétrole et de benzène, il fond à 62°-63°. Ces caractères, joints au mode d'obtention, établissent qu'on a affaire à l'octanediol $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CH}^2)^6-\text{CH}^2\text{OH}$. En effet, les constantes qu'on vient de donner sont celles trouvées par Bouveault et Blanc (*loc. cit.*) pour le glycol que donne l'hydrogénation du subérate d'éthyle par l'alcool et le sodium.

Au reste, pour mieux établir la fonction glycol de ce corps, j'en ai préparé la diphényluréthane. A cet effet, on enferme dans un petit tube 1^{mol} du corps et 2^{mol} de carbanile, puis on porte à 100°, il y a d'abord dissolution du glycol dans le liquide, mais peu après le tout se solidifie. On reprend par l'acétate d'éthyle bouillant, qui, en se refroidissant, laisse déposer le dicarbanilate pur, fondant alors à 172°-172°,5. On y a trouvé pour 100 : C, 68,55; H, 7,32.

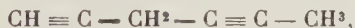
Le produit brut de l'hydrogénation du glycol $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$ a une forte odeur de fruit, qui n'appartient ni à l'alcool $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$, ni au glycol $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}^2$; elle me paraît attribuable à la formation d'une trace d'éthers-sels de ces corps, l'acide provenant d'une oxydation s'effectuant quand on filtre à l'air pour éliminer le platine.

J'ai essayé également l'hydrogénation, en présence de noir de platine, de la diacétine du glycol biacétylénique en C⁸ dissoute dans l'acide acétique, espérant éviter ainsi le passage du glycol à l'alcool. L'hydrogénation s'est effectuée très rapidement et avec un échauffement notable, mais ici encore le but a été dépassé.

II. *Sur la pureté du bipropargyle brut.* — Dans l'étude qu'il a faite du carbure C⁶H⁶ résultant de l'attaque par la potasse alcoolique des tétrabromures de biallyle, M. Griner (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVI, p. 347) indique que le carbure est un mélange de bipropargyle



et d'un autre carbure acétylénique vrai qui, très vraisemblablement, est l'allylénylallylène



ce dernier provenant de la migration d'une des triples liaisons du bipropargyle sous l'influence de la potasse alcoolique. M. Griner arrive à cette conclusion en examinant le précipité que donne le carbure brut avec le nitrate d'argent alcoolique.

Voici un fait de nature à confirmer la chose : Quand on prépare le bipropargyle par le moyen indiqué, on obtient toujours un produit dont les queues passent au-dessus de 100°.

Ayant accumulé une certaine quantité de celles-ci, je les ai traitées à nouveau par la potasse alcoolique, et j'ai soumis au même traitement les queues de cette nouvelle opération. Or, après cette troisième opération, les queues obtenues ont fourni, à la distillation, un produit qui a cristallisé dans le réfrigérant. Les cristaux, purifiés par sublimation ou par distillation, fondent à 64° et bouillent à 129°-130°; on y a trouvé pour 100 : C, 91,85; H, 7,79.

Ceci montre qu'on est en présence du diméthylbiacétylène ou hexanediène-24

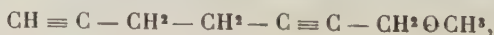


décrit également par M. Griner (*loc. cit.*). Ici les deux triples liaisons ont migré vers le milieu de la molécule et l'on a un carbure C^6H^6 qui n'est plus acétylénique vrai :

Signalons cependant que M. Griner n'avait pas pu passer du carbure $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$ au carbure $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$ par l'action de la potasse alcoolique.

III. *Obtention d'un composé acétylénique vrai à partir d'un dérivé magnésien du bipropargyle.* — En partant des dérivés magnésiens de l'acétylène, on obtient des composés acétyléniques disubstitués. Les tentatives faites pour arriver à des dérivés dans lesquels l'un des CH soit respecté ont presque toujours échoué. Oddo (*Gazz. ch. it.*, 2^e série, t. XXXIV, p. 429) cite un cas où il a réussi à passer de l'acétylène à un composé acétylénique vrai; Jotsitch (*Journ. Soc. phys.-ch. r.*, t. XXXVIII, p. 252) n'a pu répéter l'expérience d'Oddo, mais il a obtenu, dans des conditions différentes, trois alcools acétyléniques vrais à partir de l'acétylène et du bromure de magnésium éthyle.

Avec le bipropargyle, au contraire, la production de corps restant acétyléniques vrais paraît facile. C'est ainsi qu'ayant versé 1^{mol} de bipropargyle dans un ballon contenant plus de 2^{mol} de bromure d'éthyl-magnésium, et 12 heures après, 2^{mol} d'éther chlorométhylque, il m'est arrivé d'obtenir, en outre du diéther attendu, une quantité non négligeable de l'éther :

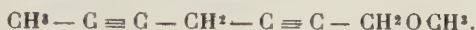


liquide bouillant à 67°,5 sous 11 mm, pour lequel une cryoscopie acétique a indiqué le poids moléculaire 123 et où l'on a trouvé pour 100 : C, 78,47; H, 8,21. Sa réfraction moléculaire égalait 39,2 (raie D), à 15°,5 : $d = 0,9156$; $n_D = 1,50125$.

L'analyse et la cryoscopie indiquent bien la formule $C^8H^{10}O$; le mode de formation conduit à penser que l'on a affaire à l'éther méthylique d'un alcool biacétylénique, mais l'existence dans le bipropargyle brut d'un carbure



rappelé plus haut, permettrait de penser que l'éther en question répond à la formule



Or il n'en est pas ainsi; ou du moins l'éther obtenu, s'il renferme de ce dernier composé, le renferme mélangé à son isomère acétylénique vrai, lequel serait de beaucoup prépondérant.

En effet, cet éther précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal; il donne avec les solutions aqueuses de nitrate d'argent un précipité qui, par refroidissement de sa solution dans l'eau chaude, cristallise en fines aiguilles.

Le précipité cuivreux, traité par l'iode en excès, fournit un dérivé pentaïodé :

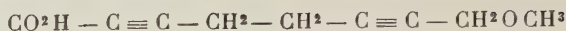


qui, après cristallisation dans le pétrole bouillant, fond à 95°. (On y a trouvé pour 100 : I, 85,10.)

Enfin, par réaction sur le bromure d'éthylmagnésium, l'éther $C^8H^{10}O$ fournit un dérivé magnésien. On peut, en attaquant ce dernier par l'éther chlorométhylque, passer à l'éther diméthylque de l'octadiène-2,6-diol-1.8 déjà décrit (*loc. cit.*).

Par fixation de gaz carbonique, le même dérivé magné-

sien fournit l'acide :



fondant à 46°-47° après cristallisation dans le sulfure de carbone. (Analyse : pour 100 : C, 46,37; H, 6,13.)

Toutes ces propriétés établissent bien la présence d'un éther $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$ acétylénique vrai.

Errata. — Dans le précédent Mémoire (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVII, p. 144 et 146) il s'est glissé diverses fautes d'impression. Au bas de la page 144, le butane α -dichloré est qualifié de butène α -dichloré; page 146, le butine α est qualifié de butène à quatre reprises; page 151, dans la formule de l'acide bromohepténinoïque, figure une triple liaison au lieu d'une double; page 177, 7^e ligne, il manque un CH^2 dans la formule. Ces erreurs sont regrettables, la lecture du texte permet toutefois de les apercevoir facilement.

SYNTHÈSES AU MOYEN DES DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES MIXTES DU ZINC. — CÉTONES γ -CHLORÉES ET PRODUITS DE TRANSFORMATION (1);

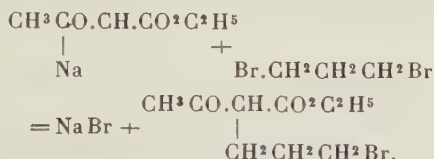
PAR M. HENRI WOHLGEMUTH.

INTRODUCTION.

On ne connaît encore à l'heure actuelle qu'un nombre très restreint de cétones γ - et δ -monohalogénées. Le premier terme fut obtenu, en 1885, par Lipp (1) en réalisant la

(1) *Berichte*, t. XVIII, 1885, p. 3281.

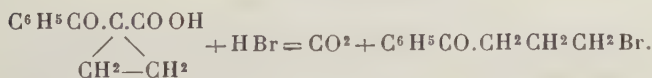
série des réactions suivantes : par condensation du bromure de triméthylène avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, il obtint d'abord l'éther ω -bromopropyl-acétylacétique :



Cet éther, saponifié à l'aide de l'acide chlorhydrique étendu, à chaud, fut transformé, par perte du carboxyle et hydrolyse simultanée de la fonction dérivé bromé, en alcool acétobutylique $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$, c'est-à-dire en une cétone alcool δ . Enfin, le passage de cette dernière à la cétone bromée fut effectué par action de l'acide bromhydrique concentré.

Quatre ans plus tard, Lipp ⁽¹⁾ remplaça dans cette condensation le bromure de triméthylène par le bromure d'éthylène, et aboutit finalement, par les mêmes phases successives, à une cétone γ -bromée, l' ω -bromopropyl-méthylcétone $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{Br}$.

D'un autre côté, W.-H. Perkin ⁽²⁾ avait indiqué la formation d' ω -bromopropyl-phénylcétone par action de l'acide bromhydrique fumant sur l'acide benzoyltriméthylène-carbonique : l'hydracide se fixe en rompant la chaîne cyclique en C^3 et il y a, en même temps, départ de CO^2 :

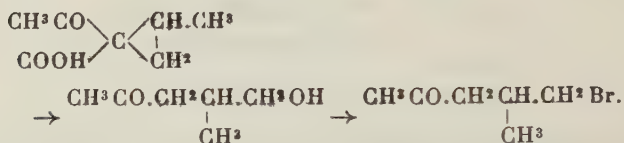


De même, en hydratant l'acide méthyl-2-acétyl-1-

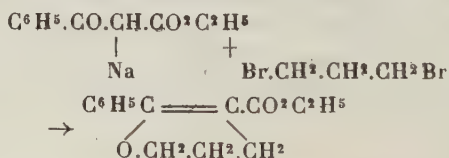
⁽¹⁾ *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 1196.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, t. XLVII, 1885, p. 842.

triméthylène-carbonique-1, Perkin et Stenhouse ⁽¹⁾ obtinrent, dans la suite, l'alcool acétylisobutylique primaire, qu'ils transformèrent en une cétone γ -bromée à chaîne ramifiée, au moyen de l'acide bromhydrique concentré :



Perkin ⁽²⁾ a également préparé des cétones δ -bromées par une réaction comparable aux deux précédentes et consistant à faire agir l'acide bromhydrique sur les produits de condensation du bromure de triméthylène avec les dérivés sodés des éthers acétylacétique et benzoylacétique. Tandis que cette condensation, dans le cas du bromure d'éthylène, fournit des éthers acidyltriméthylène-carboniques, Perkin a montré que l'on obtient, avec le bromure de triméthylène, au lieu des éthers acidyl-tétraméthylène-carboniques, que l'on aurait pu prévoir par analogie, des composés isomères de ces derniers : l'éther méthyl- et l'éther phényldéhydrohexone-carbonique :

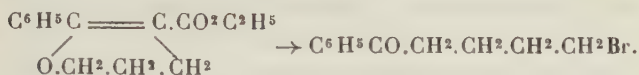


Par action de l'acide bromhydrique sur ces composés, Perkin retrouva, dans le premier cas, l' ω -bromopropyl-méthylcétone de Lipp, tandis que le second éther con-

⁽¹⁾ *Chem. Soc.*, t. LXI, 1892, p. 71.

⁽²⁾ *Chem. Soc.*, t. LI, 1887, p. 725 et 732.

duisait à une cétone δ -bromée nouvelle, l' ω -bromobutylphénylcétone :



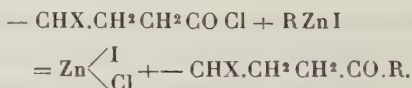
Les méthodes de Lipp et de Perkin sont les deux méthodes fondamentales qui ont permis d'obtenir les cétones γ - et δ -monohalogénées. Nous mentionnerons encore que Verley ⁽¹⁾ a préparé la γ -iodopropylméthylcétone, en vue d'une synthèse de la méthyl-2-heptène-2-one-6, en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'alcool acétopropylique obtenu par le procédé de Lipp. La méthylhepténone, elle-même, a conduit, par fixation des hydracides sur la double liaison, à la γ -chloro- et à la γ -bromodiméthylheptanone, renfermant des fonctions dérivé halogéné tertiaires.

De l'aperçu que nous venons de donner, il est facile de conclure que les méthodes employées jusqu'ici pour la préparation des cétones γ - et δ -monohalogénées ne présentent aucun caractère général. Si l'on cherche, par exemple, à généraliser la méthode de Lipp, on pourra aisément partir d'homologues C-monoalcoylés de l'éther acétylacétique, mais la modification ne portera que sur l'atome de carbone α de la chaîne chlorée. Si l'on veut, au contraire, faire varier le radical non chloré de la cétone, on sera obligé de recourir à des éthers acidylacétiques homologues de l'éther acétylacétique, et ceux-ci constituent des matières premières peu abordables. On peut faire les mêmes observations à propos de la méthode de Perkin, puisqu'en dernière analyse les éthers acidyltriméthylène-carboniques ou les éthers alcoyldéhydrohexone-carboniques que l'on emploierait pour préparer les cétones γ - et δ -halogénées, ont aussi pour origine les

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XVII, 1897, p. 192.

mêmes matières premières. Nous ferons remarquer, en outre, que dans toutes les cétones halogénées que nous venons de mentionner, l'atome d'halogène entre uniquement sous forme de dérivé primaire, exception faite pour les cétones obtenues par Verley, mais la préparation de ces dernières représente un cas particulier.

Sur les conseils de M. E.-E. Blaise, nous avons entrepris l'étude d'une méthode générale de préparation de ces composés en nous limitant, dans ce travail, au cas des cétones γ -halogénées. La méthode que nous avons suivie est une application de la méthode générale de préparation des composés à fonction cétonique due à M. E.-E. Blaise et mise en œuvre déjà dans de nombreuses synthèses effectuées dans son laboratoire ⁽¹⁾. Rappelons qu'elle consiste à condenser les dérivés organométalliques mixtes du zinc avec les chlorures d'acides. Si l'on part d'un acide γ -halogéné, on obtiendra une cétone γ -halogénée d'après la réaction



Dans cette formule générale, R peut représenter un radical carboné monovalent quelconque, acyclique ou cyclique, et, de plus, l'halogène X peut être, en principe, le chlore, le brome ou l'iode; le degré de la fonction halogénée est également variable, et, en pratique, peut être aussi bien secondaire que primaire. Enfin, le radical halogéné ayant naturellement la même structure dans la cétone que dans l'acide primitif, on pourra faire varier ce radical en partant de différents acides γ -halogénés.

Comme matières premières, nous avons utilisé trois

⁽¹⁾ E.-E. BLAISE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX. Conférence du 18 mars 1911.

acides γ -halogénés : l'acide γ -chloro-*n*-valérique, dont la fonction chlorée est secondaire, l'acide γ -chlorobutyrique, à fonction halogénée primaire, et accessoirement l'acide γ -bromo-*n*-valérique. Les deux acides chlorés représentent les matières premières les plus importantes; de chacun d'eux, nous avons fait dériver deux cétones, l'une à radical non chloré acyclique, l'autre à radical cyclique. Enfin, l'acide bromé nous a permis de préparer aussi une cétone γ -bromée purement acyclique.

Nous diviserons l'ensemble de nos recherches en trois Parties. La première concerne la préparation des matières premières et renferme une étude détaillée de l'acide γ -chloro-*n*-valérique, qui constitue déjà lui-même un produit nouveau.

La deuxième Partie comprend la préparation des cétones γ -chlorées. Nous y avons rattaché l'étude des composés résultant de leur hydrolyse et celle des corps à chaîne hétérocyclique azotée, résultant de l'action des réactifs azotés habituels de la fonction cétone sur l'atome de chlore en γ .

Enfin, dans la troisième Partie, nous exposerons quelques synthèses effectuées à partir des cétones γ -chlorées : cétones à chaîne triméthylénique et, d'autre part, composés à chaîne hétérocyclique oxygénée obtenus par action, soit des dérivés organo-magnésiens de M. Grignard, soit de l'acide cyanhydrique sur la fonction cétone, avec cyclisation consécutive.

Ce travail a été effectué entièrement dans le laboratoire de M. E.-E. Blaise, et, si nous avons pu mener à bien la tâche entreprise, c'est grâce aux conseils éclairés et toujours bienveillants de notre savant Maître. Qu'il nous soit permis de lui en exprimer ici notre très vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES ACIDES
 γ -HALOGÉNÉS UTILISÉS COMME MATIÈRES PREMIÈRES.

CHAPITRE PREMIER.

Acide γ -chloro-*n*-valérique.

Nous avons préparé cet acide par fixation de l'acide chlorhydrique, à chaud, sur la γ -valérolactone. Celle-ci constitue une matière première très abordable et nous l'avons utilisée aussi à la préparation des acides γ -bromé et γ -iodé, comme on le verra au Chapitre suivant. Cette méthode de préparation prend donc, dans ce cas, la valeur d'une méthode générale. Elle nous a permis d'obtenir deux acides encore inconnus, l'acide γ -chloré et l'acide γ -iodé.

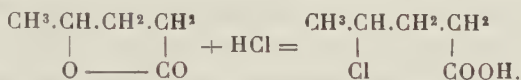
On prépare la valérolactone en réduisant l'acide lévulique $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{COOH}$ suivant la méthode indiquée d'abord par Wolff et modifiée par Neugebauer ⁽¹⁾.

200^g de l'acide commercial, en solution dans 700^g d'eau et neutralisés par addition de la quantité convenable d'une solution concentrée de soude caustique, sont traités par 5^{kg} d'amalgame de sodium à 4 pour 100, soit 2 fois et demie la quantité théoriquement nécessaire. Une fois la réduction terminée, après acidification et épuisement à l'éther du liquide, que l'on a saturé, au préalable, de sulfate d'ammonium, on obtient 130^g de valérolactone, bouillant à 79°-80° sous 8^{mm}, en laissant un résidu de 10^g d'acide lévulique non transformé. Le

⁽¹⁾ Lieb. Ann., t. CCXXVII, 1885, p. 101.

rendement, calculé en supposant l'acide lévulique pur, atteint 80 pour 100.

La transformation en acide γ -chloré s'effectue en chauffant la lactone à 150°, en vase clos, avec un excès d'acide chlorhydrique concentré



Nous avons utilisé, pour cette réaction, soit un tube de Pfungst, soit un petit autoclave, revêtus à l'intérieur d'une feuille d'argent continue. On dissout la lactone dans son poids d'acide chlorhydrique concentré, puis on sature cette solution de gaz chlorhydrique à la température de 0°; on chauffe ensuite au bain d'huile à 150° pendant 3 à 4 heures. Après refroidissement, on ouvre l'appareil, et l'on verse le liquide huileux obtenu dans un ballon à distiller.

On commence par éliminer l'excès d'acide chlorhydrique et d'eau en distillant, dans le vide, à une température de 30° environ, et l'on achève la distillation à feu nu, sous la plus faible pression que puisse donner la trompe à eau. On recueille d'abord de la valérolactone, puis, à partir de 114°-115° sous 10^{mm}, il distille un produit plus visqueux. On arrête la distillation à ce moment et l'on conserve le liquide restant comme acide γ -chloré.

En traitant le résultat de quatre opérations identiques, effectuées sur 60g de lactone, nous avons obtenu 170g d'acide chloré, soit un rendement de 52 pour 100. La transformation est, en réalité, sensiblement quantitative, car la lactone récupérée sert à de nouvelles opérations.

ACIDE γ -CHLORO-*n*-VALÉRIQUE



L'acide obtenu peut être distillé sous pression réduite,

sans décomposition appréciable; il bout à 115°-116° sous 10^{mm} et constitue un liquide incolore, assez peu mobile, fortement réfringent; son odeur rappelle celle de l'acide valérique. L'analyse du produit distillé donne toujours un déficit en chlore, résultant d'une légère décomposition : dans deux dosages, nous avons trouvé 24,5 et 24,7 pour 100 au lieu de 26,01, chiffre théorique. Pour obtenir l'acide pur, en vue de l'analyse, nous l'avons dissous dans la quantité minima d'une solution saturée de bicarbonate de potassium, en opérant à 0°; la solution obtenue a été épuisée à l'éther pour éliminer la trace de valérolactone qui souillait le produit, puis l'acide a été remis en liberté par addition d'acide chlorhydrique, en opérant toujours à 0°, et isolé par épuisement à l'éther. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporé à froid, dans le vide, et le liquide restant débarrassé d'humidité en le chauffant assez longtemps vers 35°, dans le vide.

Analyse. — Substance, 0^g,1621; NO³ Ag $\frac{N}{10}$, 11^{cm}³,85.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁹ O ³ Cl.
Cl pour 100.....	25,9	26,0

γ -CHLORO-*n*-VALÉRATE D'ÉTHYLE. — L'acide γ -chloro-valérique s'éthérifie, dans de bonnes conditions, par action de l'alcool en présence d'acide sulfurique concentré. On mélange, à froid, 46^g (2^{mol}) d'alcool absolu et 9^g d'acide sulfurique et l'on ajoute 68^g (1^{mol}) d'acide γ -chloré. On chauffe pendant 6 heures à reflux, au bain-marie. Après refroidissement, le liquide est versé dans une ampoule à décantation contenant de la glace pilée. L'éther-sel se rassemble en une couche plus dense que l'eau; on décante, on épuise à l'éther la portion aqueuse et l'on réunit la solution éthérée au liquide décanté aupa-

ravant. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre et élimination du dissolvant par distillation au bain de vapeur, on obtient un résidu liquide que l'on fractionne dans le vide. La presque totalité du produit bout à 70°,5 sous 9^{mm}; le rendement est de 84%, soit environ 90 pour 100 de la théorie.

L'éther γ -chlorovalérique constitue un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur agréable qui rappelle celle de l'acétate d'amyle.

Analyse. — Substance, 0^g, 1461; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, 8^{cm}³, 75.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Cl}$.
Cl pour 100	21,25	21,55

CHLORURE DE γ -CHLORO-*n*-VALÉRYLE. — On l'obtient facilement par action du chlorure de thionyle sur l'acide γ -chloré; on emploie 1^{mol} $\frac{4}{3}$ de chlorure de thionyle pour 1^{mol} de l'acide. Les deux produits étant mélangés, la réaction s'amorce déjà vers 30°; on chauffe au bain-marie, à reflux, vers 40°-50° et l'on élève progressivement la température jusqu'à 100°. La réaction est terminée dès qu'il ne se dégage plus de fumées acides.

On rectifie le produit obtenu, sous pression réduite, en employant une assez forte colonne à fractionner. Au début, l'excès de chlorure de thionyle s'élimine, puis le chlorure d'acide chloré distille entièrement à 61° sous 8^{mm}. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Le chlorure de γ -chloro-*n*-valéryle est un liquide incolore, mobile, fumant légèrement à l'air. Il est doué d'une odeur extrêmement pénétrante, désagréable et persistante.

Analyse. — Substance, 0^g, 1861; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, 23^{cm}³, 8.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{OCl}^2$.
Cl pour 100	45,34	45,76

AMIDES DE L'ACIDE γ -CHLORO-*n*-VALÉRIQUE.

AMIDE SIMPLE $\text{CH}^3.\text{CH Cl}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}^2$. — On verse goutte à goutte, en agitant au sein de l'eau glacée, 4^g de chlorure d'acide chloré dans 10^g de la solution concentrée ordinaire d'ammoniaque (comptée comme renfermant 15 pour 100 de NH^3); il se forme immédiatement un précipité blanc. L'addition terminée, on reprend par un peu d'éther qui dissout l'amide, on lave la solution étherée avec de l'acide acétique étendu pour éliminer l'excès d'ammoniaque, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et enfin avec un peu d'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther à la température ordinaire, en faisant le vide. Le résidu solide, repris par l'éther absolu bouillant, cristallise en petites tables transparentes qui apparaissent au microscope sous forme de losanges. L'amide fond à 79°-79°5, par chauffage lent sur le bain de mercure. Elle est notablement soluble dans l'eau et se dissout facilement dans le benzène et l'alcool.

Analyse. — Substance, 0^g, 1463; V, 13^{cm}³, 2 à 19°; H (corr.), 743^{mm}. — Substance, 0^g, 2720; $\text{NO}^3 \text{Ag}$, 0^g, 5654; Am SCy $\frac{\text{N}}{10}$ en retour, 13^{cm}³, 25.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^5 \text{H}^{10} \text{ON Cl}$.
N pour 100	10,31	10,36
Cl »	26,08	26,15

N-DIÉTHYLAMIDE $\text{CH}^3.\text{CH Cl}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{N}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — 7^g,5 (1^{mol}) de chlorure d'acide sont dissous dans le double de leur poids d'éther absolu et condensés dans les mêmes conditions que précédemment avec 8^g,5 (2^{mol} + 15 pour 100) de diéthylamine en solution étherée anhydre. Après le traitement habituel, on obtient finalement l'amide sous forme d'un liquide incristallisable.

Cette amide bout à 139° - 140° sous 17^{mm} en donnant un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur agréable de fruits, quoique peu intense.

Lorsqu'on abandonne longtemps le produit à lui-même, on constate qu'il s'est formé, à l'intérieur du liquide, de longues paillettes cristallines, transparentes, en quantité d'ailleurs très faible et constituées par du chlorhydrate de diéthylamine. L'altération qui en résulte est peu avancée, et le produit peut être obtenu à nouveau pur, presque en entier, par distillation.

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}}, 1983$; V, $13^{\text{cm}^3}, 1$ à 20° ; H (corr.), 735^{mm} . — Substance, $0^{\text{g}}, 3413$; NO^3Ag , $0^{\text{g}}, 4891$; $\text{AmSCy} \frac{\text{N}}{10}$ en retour, $11^{\text{cm}^3}, 0$.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{ONCl}$.
N pour 100	7,44	7,32
Cl » 	18,45	18,51

ANILIDE $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH} \text{C}^6\text{H}^5$. — Dans une dissolution de 8^{g} ($2^{\text{mol}} + 20$ pour 100) d'aniline sèche dans l'éther absolu, on verse goutte à goutte, en agitant et à la température de 0° , $4^{\text{g}}, 5$ (1^{mol}) de chlorure d'acide dissous dans deux fois son poids d'éther anhydre. On achève le traitement comme il vient d'être indiqué plus haut et l'on purifie l'anilide brut par cristallisation dans le benzène tiède, puis, une seconde fois, dans un mélange d'éther de pétrole et d'un peu d'acide acétique. On obtient de belles aiguilles blanches fondant à 104° .

Ce dérivé est assez soluble dans l'éther, mais se dissout plus difficilement dans l'alcool, à froid. Il est assez altérable et se colore, à la longue, en gris verdâtre au contact du verre; cette altération reste, d'ailleurs, superficielle.

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}}, 1559$; V, $9^{\text{cm}^3}, 6$ à 23° ; H (corr.), 731^{mm} . — Substance, $0^{\text{g}}, 3161$; NO^3Ag , $0^{\text{g}}, 5001$; $\text{AmSCy} \frac{\text{N}}{10}$ en retour, $14^{\text{cm}^3}, 35$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}ONCl$.
N pour 100	6,66	6,63
Cl »	17,3	17,15

PHÉNYLHYDRAZIDE



On l'obtient en faisant agir dans les mêmes conditions que précédemment 6^s (1^{mol}) de chlorure d'acide sur $12^s,5$ ($2^{mol} + 5$ pour 100) de phénylhydrazine en milieu éthéré anhydre. On fait cristalliser le produit brut par dissolution dans l'acétate d'éthyle absolu, à chaud, et refroidissement à 0^0 . On obtient de très petites aiguilles soyeuses, fondant à 100^0 , presque insolubles dans l'alcool et le benzène, à froid, mais se dissolvant facilement à chaud.

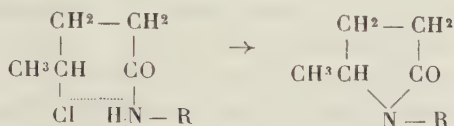
Analyse. — Substance, $0^s, 1245$; V, $13^{cm^3}, 55$ à 19^0 ; H (corr.), 750^{mm} . — Substance, $0^s, 4279$; NO^3Ag , $0^s, 5203$; Am $SCy \frac{N}{10}$ en retour, $11^{cm^3}, 8$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{15}ON^2Cl$.
N pour 100	12,55	12,41
Cl »	15,59	15,65

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES AMIDES.

Nous avons préparé, comme on vient de le voir, un certain nombre de termes parmi les amides de l'acide γ -chlorovalérique, dans le but d'étudier l'action de la chaleur sur ces composés. On sait que les amines γ -chlorées conduisent, dans ces conditions, à des produits intéressants, par cyclisation entre la fonction amine et la fonction dérivé chloré; par analogie, on aurait pu, *a priori*, envisager la possibilité d'une réaction de cyclisation des

amides γ -chlorées avec formation de pyrrolidones :

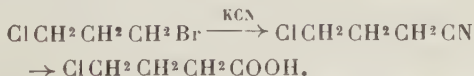


Nous avons soumis toutes les amides précédentes à l'action de la chaleur en les chauffant au bain d'huile jusqu'à 200° : on observe bien un départ d'hydracide, mais la réaction est complexe et conduit à des produits goudronneux. Dans aucun cas, nous n'avons pu isoler de produits définis en quantité notable, et nous n'avons pu, en particulier, obtenir aucune pyrrolidone.

CHAPITRE II.

Préparation de l'acide γ -chlorobutyrique. — Essai d'action de magnésium sur les éthers γ -halogénés. — Acides et éthers γ -bromo et γ -iodo-*n*-valériques.

PRÉPARATION DE L'ACIDE γ -CHLOROBUTYRIQUE. — Cette préparation a été indiquée par L. Henry ⁽¹⁾ et consiste dans l'hydratation, par l'acide chlorhydrique concentré, du nitrile γ -chloré correspondant, obtenu lui-même en faisant agir le cyanure de potassium sur le chlorobromure de triméthylène



Nous avons préparé le γ -chlorobutyronitrile en suivant le mode opératoire indiqué par S. Gabriel ⁽²⁾, mais en employant un excès de cyanure alcalin de 25 pour 100

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. CI, 1885, p. 1158.

⁽²⁾ *Berichte*, t. XXIII, 1890, p. 1771.

par rapport à la quantité théorique. Le nitrile chloré bout à 78° sous $11\text{ mm},5$ et le rendement de la préparation est de 52 pour 100.

Si l'on utilise, pour une opération ultérieure, l'alcool au sein duquel s'est effectuée la réaction et que l'on a récupéré par distillation, au bain-marie, dans le vide, on améliore légèrement le rendement, car cet alcool renferme un peu de chlorobromure non transformé. Le rendement peut, dans ces conditions, atteindre 64 pour 100 de la théorie. Nous avons reconnu, en outre, qu'il n'y a aucun intérêt, au point de vue rendement en nitrile chloré, à augmenter la quantité de cyanure alcalin.

Pour passer du nitrile à l'acide γ -chloré, on dissout 180^{g} de nitrile dans 550^{cm^3} d'acide chlorhydrique concentré, soit environ trois fois la quantité théoriquement nécessaire, et l'on chauffe au bain-marie vers 50° . Au bout d'une demi-heure, il se sépare du chlorhydrate d'ammoniaque. On élève la température jusqu'à 100° et la saponification est terminée après 2 heures de chauffage.

Par refroidissement, il se précipite abondamment du chlorhydrate d'ammoniaque; on l'essore et on lave soigneusement les cristaux essorés à l'éther. Cet éther est utilisé à épuiser ensuite la solution acide : pour faciliter la séparation en deux couches, il est nécessaire d'étendre cette solution de la moitié de son volume d'eau; on sature, en outre, de sulfate d'ammoniaque pour diminuer la solubilité de l'acide à extraire.

En fractionnant, dans le vide, le résidu d'évaporation de la solution éthérée, on recueille d'abord 2^{cm^3} environ de liquide aqueux, puis le thermomètre atteint la température de 122° sous 22 mm . On arrête la distillation à ce moment et l'on conserve le liquide restant comme acide γ -chloré. Le rendement est de 150^{g} , soit 70 pour 100 de la théorie.

L'acide γ -chlorobutyrique bout à 114° sous $11\text{ mm},5$ sans

décomposition sensible, en donnant un liquide huileux, incolore, possédant l'odeur forte et caractéristique de l'acide butyrique. Henry avait seulement indiqué que l'acide bout à 200° sous la pression atmosphérique en se décomposant en acide chlorhydrique et butyrolactone.

Éther et chlorure de l'acide γ -chlorobutyrique. — Ces deux dérivés ont été obtenus par Henry sous forme de liquides bouillant respectivement à 183° - 184° et à 173° - 174° . Nous avons obtenu facilement l'éther éthylique, avec un rendement de 80 pour 100, par éthérisation au moyen de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique, à la température du bain-marie bouillant; il distille à 77° sous 16^{mm} . Le chlorure de γ -chlorobutyryle, préparé par Henry, par action du perchlorure de phosphore sur l'acide, s'obtient plus facilement, avec un rendement presque théorique, par action du chlorure de thionyle en excès (30 pour 100); la réaction commence déjà dès la température ordinaire. Le chlorure bout sans altération à 68° sous 15^{mm} .

ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES ÉTHERS γ -HALOGÉNÉS.

On sait que le magnésium réagit sur les éthers des acides acyliques α -bromés, en présence d'éther anhydre, pour donner lieu principalement à la formation d'éthers β -cétoniques.

Nous avons tenté d'effectuer une réaction du même genre en partant des éthers γ -chlorovalérique et γ -chlorobutyrique, mais le magnésium est resté sans action sur ces composés en présence d'éther absolu, quelles que soient les conditions opératoires. Nous avons, en effet, essayé d'amorcer la réaction en employant les adjuvants classiques : iode métallique, bichlorure de mercure, bromure d'éthyle, ajoutés en petites quantités. L'emploi du magnésium amalgamé ne nous a fourni non plus aucun résultat. La N-diéthylamide de l'acide γ -chlorovalérique ne réagit pas plus que l'éther.

On pouvait penser que l'action du magnésium serait facilitée si, au lieu d'éthers chlorés, on s'adressait à des éthers γ -bromés ou γ -iodés, et nous avons été ainsi conduit à préparer l'éther γ -bromo et l'éther γ -iodo-*n*-valériques. Mais avec ces composés eux-mêmes, les essais sont encore restés négatifs. Nous mentionnerons simplement qu'en chauffant pendant plusieurs jours, à l'ébullition, une solution de l'éther γ -iodé dans l'oxyde d'éthyle anhydre avec du magnésium, nous avons observé une réaction, d'ailleurs très incomplète. Après avoir décomposé par l'eau, nous avons pu isoler, comme seul produit, un peu d'un liquide bouillant vers 40°-45° sous 13^{mm}, ne renfermant plus d'halogène et réduisant le permanganate de potassium en solution étendue. Il s'agit probablement d'un éther non saturé résultant de l'élimination d'une molécule d'acide iodhydrique : le très faible rendement avec lequel ce composé prend naissance ne nous a pas permis de l'étudier plus amplement.

Nous reviendrons, dans les conclusions qui terminent ce travail, sur cette passivité des éthers γ -halogénés vis-à-vis du magnésium. Dans ce qui suit, nous indiquons une nouvelle préparation de l'acide γ -bromo-*n*-valérique, déjà connu ⁽¹⁾, suivie de la description de quelques dérivés nouveaux de cet acide; nous donnerons ensuite la préparation et les propriétés de l'acide et de l'éther γ -iodés correspondants.

ACIDE γ -BROMO-*n*-VALÉRIQUE



Nous avons préparé cet acide commodément en utilisant la méthode générale indiquée au début du Cha-

⁽¹⁾ Messerschmidt (*Lieb. Ann.*, t. CCVIII, 1881, p. 94) l'a préparé par fixation de H Br sur l'acide allylacétique et Fränkel (*Lieb. Ann.*, t. CCLV, 1889, p. 30) par fixation de cet hydracide sur l'acide β - γ -penténique.

pitre I : fixation des hydracides sur la γ -valérolactone (1). On dissout 50^g de lactone dans 20^g d'eau et l'on sature la solution par un courant de gaz bromhydrique, à 0°; on a ainsi environ 2^{mol} d'hydracide en présence de 1^{mol} de la lactone. Le mélange est abandonné à lui-même, à la température du laboratoire, pendant 24 heures, puis on le chauffe à 100° pendant 1 heure, pour favoriser l'ouverture de la chaîne lactonique. Après refroidissement, on sature à nouveau le liquide de gaz bromhydrique, à 0°, on abandonne encore pendant 1 jour et l'on termine par un chauffage de 1 heure à 100°.

Le mélange refroidi est ensuite versé dans une ampoule à décantation renfermant de la glace pilée; en agitant la masse, on observe que la température s'abaisse considérablement et, en même temps, il se rassemble à la partie inférieure de l'ampoule un liquide huileux, ambré, qui ne tarde pas à se prendre en masse solide par suite du refroidissement.

Pour obtenir l'acide γ -bromé pur, on décante à ce moment l'eau glacée surnageante et l'on détache avec un agitateur le solide restant; celui-ci est placé très rapidement dans le vide en présence d'acide sulfurique, dans un endroit où la température reste inférieure à 15°. Au bout de 1 jour, on fait cristalliser le produit sec par dissolution dans l'éther de pétrole à 45°-60°, à chaud, et refroidissement à — 20° dans un mélange de 3 parties de glace pour 1 partie de sel marin. On essore à basse température et l'on obtient ainsi un solide presque blanc, un peu jaunâtre, qui fond à 21°. Nous ferons remarquer que Messerschmidt (2) a indiqué cet acide comme incristallisable à — 15°.

L'acide γ -bromo-*n*-valérique se liquéfie facilement en

(1) Comparer : *Acides γ -halogénés à partir de la butyrolactone* (L. HENRY, *C. R. Acad. Sc.*, t. CI, 1885, p. 1158).

(2) *Lieb. Ann.*, t. CCVIII, 1881, p. 94.

donnant une huile légèrement colorée en jaune, douée d'une odeur forte et désagréable, rappelant celle de l'acide valérique. Il s'altère à la longue, même à la température ordinaire, avec formation de valérolactone et ne cristallise plus par refroidissement. Il est un peu soluble dans l'eau et peut-être séparé de cette solution par saturation à l'aide de sulfate d'ammoniaque.

Pour connaître le rendement réel de la préparation de l'acide γ -bromé, on modifie légèrement le mode opératoire précédent : ayant séparé l'acide solidifié de l'eau glacée, on dissout cette dernière à l'éther et, dans la solution étherée, on épuise l'acide solide isolé. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre, puis on évapore l'éther à la température ordinaire en faisant le vide. Le résidu obtenu est débarrassé de toute trace d'humidité en le maintenant un certain temps au bain-marie, à 30°-35°, dans le vide. On obtient ainsi un liquide huileux, légèrement coloré en brun, pesant 75^g, ce qui représente un rendement de 83 pour 100.

Titrage. — L'acide fondant à 21° est titré en solution hydroalcoolique, à 0°, par une solution de soude $\frac{N}{2}$. Substance, 1,941; NaOH $\frac{N}{2}$, 21^{cm³}, 05.

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire.....	183,6	180

γ -BROMO-*n*-VALÉRATE D'ÉTHYLE. — On peut obtenir cet éther directement à partir de la valérolactone; pour cela, on dissout la lactone dans deux fois la quantité équimoléculaire d'alcool absolu et l'on sature de gaz bromhydrique sec à basse température, au sein d'un mélange de glace et de sel marin. Ce procédé fournit un rendement en éther bromé atteignant à peine 50 pour 100, et il est préférable de partir de l'acide γ -bromé déjà formé.

L'acide γ -bromo-*n*-valérique s'éthérifie mal lorsqu'on

le chauffe, dans les conditions habituelles, avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique : il y a destruction d'une partie de l'acide avec formation de γ -valérolactone, difficile à séparer de l'éther à obtenir. L'éthérification doit être effectuée à froid. On verse 66^g (1^{mol}) de l'acide dans un mélange refroidi de 34^g (2^{mol}) d'alcool absolu et de 10^g d'acide sulfurique concentré, puis on abandonne le mélange pendant plusieurs heures, à 0°, et ensuite pendant 2 jours à la température du laboratoire. En versant ce mélange dans un entonnoir à robinet, sur de la glace pilée, on voit se séparer l'éther-sel à la partie inférieure. On décante, on agite la portion aqueuse avec de l'éther, que l'on réunit à la portion décantée. Après lavage au bicarbonate de potassium en solution saturée, puis à l'eau, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre, et l'on évapore le dissolvant à la température ordinaire, dans le vide.

L'éther γ -bromo-*n*-valérique bout à 89°,5-91°,5 sous 12^{mm} en donnant un liquide incolore, mobile, plus dense que l'eau, très réfringent. Il est doué d'une odeur agréable et se colore, à la longue, en jaune sous l'action de la lumière. Le rendement est de 62^g, soit 90 pour 100 du rendement théorique.

Analyse. — Substance, 0,8, 1986; NO^3Ag $\frac{\text{N}}{10}$, 9^{cm}³, 5.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^1\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Br}$.
Br pour 100.....	38,3	38,2

CHLORURE DE γ -BROMO-*n*-VALÉRYLE. — A 85^g (1^{mol}) d'acide bien desséché, on ajoute 72^g (1^{mol} + 20 pour 100) de chlorure de thionyle. On chauffe à reflux vers 50°-60° au bain-marie et, quand la réaction se ralentit, on élève la température jusqu'à 100°, température que l'on maintient jusqu'à ce que le dégagement de fumées acides ait cessé complètement. Le produit, fractionné dans le

vide, fournit 85^g de chlorure pur, sans résidu appréciable.

Liquide légèrement jaunâtre, très mobile et doué d'une odeur intense et désagréable; il bout à 79°-80° sous 11^{mm} sans altération.

Analyse. — Substance, 0^g,1922; NO³ Ag $\frac{N}{10}$, 19^{cm}³, 2.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁸ O Cl Br.
(Cl + Br) pour 100...	57,6	57,8

ANHYDRIDE γ -BROMO-*n*-VALÉRIQUE



Dans la préparation précédente, lorsqu'on chauffe immédiatement à 100° le mélange d'acide γ -bromé et de chlorure de thionyle, on obtient un faible rendement en chlorure d'acide bromé, par suite de la formation d'un produit secondaire à point d'ébullition plus élevé. Ce produit bout à 189°-190° sous 13^{mm} en donnant un liquide complètement incolore, tandis que le chlorure se teinte toujours légèrement en jaune. Le produit obtenu constitue l'anhydride de l'acide γ -bromé.

Analyse. — Substance, 0,2962; NO³ Ag $\frac{N}{10}$, 17^{cm}³, 3.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ Br ² O ³ .
Br pour 100.....	46,8	46,5

ACIDE γ -IODO-*n*-VALÉRIQUE CH³.CHI.CH².CH².COOH.

— La fixation de l'acide iodhydrique sur la γ -valérolactone doit être effectuée à froid, car l'acide γ -iodé est peu stable sous l'action de la chaleur.

On dissout 25^g de lactone dans 30^g d'eau et l'on sature cette dissolution par un courant de gaz iodhydrique, à 0°; on met ainsi en présence environ 2^{mol} d'hydracide pour

1^{mol} de lactone. Le mélange est abandonné pendant 3 jours à la température du laboratoire.

On obtient finalement un liquide brun rouge foncé que l'on verse dans une ampoule à décantation contenant de la glace pilée; par agitation, l'acide se rassemble en une huile à la partie inférieure et, grâce à l'abaissement de température qui se produit en même temps, il cristallise en une masse solide d'aspect grenu. On décante l'eau glacée. Pour isoler l'acide iodé pur, on le fait cristalliser par dissolution dans le sulfure de carbone et refroidissement dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Après plusieurs cristallisations, on obtient l'acide γ -iodé sous forme d'un solide pulvérulent, jaune clair, qui fond à 18° en un liquide brun rouge.

Pour calculer le rendement, l'acide est préparé liquide en opérant exactement comme pour l'acide γ -bromé. On obtient un liquide peu mobile, de coloration brun foncé, qui, après dessiccation par chauffage pendant quelques instants, dans le vide, vers 30° à 35°, renferme 98 pour 100 d'acide réel d'après le titrage alcalimétrique et 99,2 pour 100 d'après le dosage d'iode. Le rendement est de 52%, c'est-à-dire 90 pour 100 de la théorie.

L'acide γ -iodo-*n*-valérique est peu stable; maintenu dans le vide en présence d'acide sulfurique, il se décompose; de même, il s'altère profondément quand on l'abandonne à lui-même, surtout sous l'action de la lumière, en fournissant un goudron brun noirâtre.

Analyse. — Substance (F. 18°), 0,2290 : $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, 10^{cm}³, 05.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^5 \text{H}^9 \text{O}^2 \text{I}$.
I pour 100.....	55,7	55,6

γ -IODO-*n*-VALÉRATE D'ÉTHYLE. — L'éthérification se réalise à froid en ajoutant 40% (1^{mol}) d'acide γ -iodé au mélange de 18% (2^{mol}) d'alcool absolu et de 5% d'acide

sulfurique concentré, et abandonnant l'ensemble pëndant 48 heures. On verse ensuite sur de la glace pilée et l'on extrait à l'éther. Après lavages et dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther à froid, dans le vide, et l'on distille le résidu, sous pression réduite. Au début, le liquide distillé se colore fortement en brun, puis il s'éclaircit en un liquide légèrement jaune.

L'éther γ -iodé constitue un liquide mobile, d'odeur agréable, bouillant à 102°,5 sous 10^{mm},5. A la longue, et surtout sous l'influence de la lumière, le liquide se colore peu à peu en brun.

Analyse. — Substance, 0,2533; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$, 9^{cm},9.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{O}^2\text{I}$.
I pour 100.....	49,63	49,58

CHAPITRE III.

Action de la diéthylamine sur les éthers γ -halogénés.

M. H. Gault ⁽¹⁾ a montré que la diéthylamine réagit très facilement, en milieu éthéré anhydre, sur l'éther chloracétique et l'éther β -chloropropionique en conduisant aux éthers γ -diéthylaminés correspondants. Quand on passe au cas des éthers γ -chlorés, on constate que la réaction est à peu près nulle dans ces conditions, même en chauffant à reflux pendant une journée. La réaction n'est notable qu'à partir de 100°, lorsqu'on chauffe en tube scellé le mélange direct des deux substances, en l'absence de tout dissolvant. A cette température, on peut obtenir, avec un bon rendement, l'éther γ -diéthylaminobutyrique à partir de l'éther γ -chloré correspondant, en prolongeant l'action de la chaleur. Mais, pour l'éther γ -chloro-*n*-valérique, on est obligé de chauffer à température plus élevée et le ren-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 367.

dement en amino-éther est faible. Nous avons été conduit, par suite, à remplacer dans cette dernière préparation l'éther γ -chloré par l'éther γ -bromovalérique, qui donne des résultats plus satisfaisants.

I. — ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE SUR L'ÉTHÉR γ -CHLOROBUTYRIQUE.

On enferme dans un tube scellé un mélange de 11^g (1^{mol}) d'éther chloré et de 14^g (2^{mol} + 20 pour 100) de diéthylamine et l'on chauffe dans l'eau bouillante pendant 32 heures. Au bout de ce temps, on constate que la limite de la réaction est atteinte, en vérifiant qu'un nouveau chauffage n'augmente pas la quantité de chlorhydrate de diéthylamine formé. On ouvre le tube sans constater de pression et l'on essore son contenu pour séparer les cristaux de chlorhydrate. Ces cristaux sont lavés soigneusement avec de l'éther anhydre que l'on réunit au liquide déjà essoré. On distille ensuite l'éther au bain-marie, ce qui élimine aussi la majeure partie de la diéthylamine en excès.

Au résidu obtenu, on ajoute son poids d'eau, et l'on acidifie le mélange en versant peu à peu, à 0°, de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau : les produits basiques passent ainsi en dissolution. On agite avec de l'éther pour éliminer les produits neutres. La solution éthérée des produits neutres est lavée à l'eau et séchée sur le sulfate de sodium anhydre ; une fois l'éther chassé par distillation au bain de vapeur, on obtient un résidu peu important, pesant 1^g,5, d'un liquide qui bout à 69°-71° sous 11^{mm} et qui est constitué uniquement par un peu d'éther γ -chloré inaltéré.

La solution chlorhydrique, d'autre part, est neutralisée en ajoutant peu à peu, à 0°, du carbonate de potassium solide, puis on sature le liquide de carbonate. Les produits basiques se séparent à la surface en une couche

huileuse colorée en jaune brun. On épuise à l'éther et l'on sèche la solution étherée à l'aide de carbonate de potassium solide. Après distillation de l'éther au bain de vapeur, on obtient un résidu liquide qui distille de 97° à 99° sous 13^{mm} sans aucune décomposition et qui constitue l'éther γ -aminé cherché. Le rendement est de 10^g,4 ou 75 pour 100 de la théorie.

γ -DIÉTHYLAMINO BUTYRATE D'ÉTHYLE



Il constitue un liquide mobile, bouillant à 98° sous 13^{mm} en se colorant très légèrement en jaune. Il s'altère partiellement, mais rapidement, à l'air en prenant une teinte rouge brun foncée; il possède une odeur analogue à celle des bases acycliques et donne une réaction alcaline au tournesol.

Analyse. — Substance, 0,1744; CO², 0,4103; H²O, 0,1867.
— Substance, 0,1797; V, 12^{cm}3,5 à 15°; H (corr.), 730^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²¹ O ² N.
C pour 100.....	64,15	64,10
H » 	11,40	11,30
N » 	7,7	7,5

PICRATE. — On mélange, en milieu alcoolique, 2^g,4 d'acide picrique et 1^g,8 d'amino-éther et l'on tiédit pour dissoudre : par évaporation du dissolvant, il se précipite un composé huileux. Le picrate cristallise, par refroidissement de sa solution dans un peu d'alcool absolu bouillant, en donnant de belles tables jaune clair, associées en trémies et fondant à 78°; il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid; il se dissout assez facilement dans le benzène et très facilement dans l'acétone et dans le chloroforme.

Analyse. — Substance, 0,1339; V, 16^{cm}3,5 à 19°; H (corr.), 732^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^2N^4$.
N pour 100.....	13,58	13,5

CHLORAUATE $C^{10}H^{21}O^2N.HCl.AuCl^3$. — Ce dérivé se précipite immédiatement quand on ajoute à 1^{mol} d'aino-éter, en solution dans l'acide chlorhydrique étendu, 1^{mol} de chlorure d'or, en solution aqueuse à 10 pour 100. Le précipité, lavé à l'eau, est séché dans le vide sulfurique. Il cristallise de sa solution dans l'alcool absolu tiède, refroidie à 0°, en larges tables jaune orangé, qui fondent à 81° (au tube capillaire).

Analyse. — Substance, 0,8294; Au, 0,3105.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{22}O^2NCl^4Au$.
Au pour 100.....	37,44	37,41

CHLORHYDRATE DE L'ACIDE γ -DIÉTHYLAMINOBYT-RIQUE $HCl.(C^2H)^2N.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$. — On chauffe à l'ébullition, pendant 1 heure, une dissolution de 6^g,6 d'aino-éter dans un mélange de 10^g d'eau et 10^g d'acide chlorhydrique concentré, puis on évapore à sec au bain-marie, dans le vide. Le solide résiduel est purifié par plusieurs cristallisations dans un mélange d'acétone et d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, en refroidissant la solution à 0°. On obtient un solide blanc, cristallin, qui prend à la longue une teinte grise sous l'action de la lumière; cette altération est d'ailleurs purement superficielle. Le chlorhydrate fond à 166°, en tube capillaire; il est peu soluble dans l'acétone à froid, assez soluble dans l'alcool et se dissout très facilement dans l'eau.

Analyse. — Substance, 0,1340; $NO^3Ag \frac{N}{10}$, 6^{cm}³, 85. — Substance, 0,1740; V, 9^{cm}³, 7 à 19°; H (corr.), 732^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{18}O^3NCl$.
Cl pour 100.....	18,13	18,12
N pour 100.....	7,42	7,18

II. — ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE SUR L'ÉTHÉR γ -BROMO-*n*-VALÉRIQUE.

La diéthylamine ne réagit sur l'éther γ chloro-*n*-valérique qu'à 180° en tube scellé; mais à cette température le rendement en éther aminé reste faible : on retrouve 50 pour 100 de l'éther chloré non attaqué et il se produit, en outre, des réactions accessoires.

Dans le cas de l'éther γ -bromé, la réaction, s'effectue à 100°, en chauffant 21^g de l'éther avec 16^g de diéthylamine en tube scellé, pendant 10 heures. Après avoir ouvert le tube sans constater de surpression à l'intérieur, on essore les cristaux de bromhydrate de l'amine, et l'on continue le traitement, comme nous l'avons déjà indiqué, pour séparer les produits neutres, d'une part, et les produits basiques, de l'autre.

Produits neutres. — Après plusieurs fractionnements, on isole :

1° 3^g d'un liquide incolore bouillant à 40°-42° sous 9^{mm}, ne renfermant pas de chlore et réduisant instantanément la solution aqueuse de permanganate de potassium à 5 pour 100. Nous reviendrons plus loin sur l'étude de ce composé.

2° 6^g de liquide bouillant de 79° à 83° sous 9^{mm}, mélange d'un peu de valérolactone et d'éther γ -bromé inaltéré.

Produits basiques. — Ils fournissent deux fractions :

1° 1^g,5 de liquide bouillant à 76°-79° sous 8^{mm}, γ -valérolactone, qui a échappé aux produits neutres grâce à sa solubilité dans l'eau;

2° 9^g de liquide bouillant à 94°-97° et constitué par l'éther γ -aminé cherché. Le rendement de la transformation est, d'après cela, de 45 pour 100, sans tenir compte de l'éther bromé retrouvé.

γ -DIÉTHYLAMINO-*n*-VALÉRATE D'ÉTHYLE

Il bout, après rectification, à 96° sous 8^{mm}, en donnant un liquide mobile, à peine coloré en jaune; son odeur rappelle celle de bases acycliques. Il jouit de propriétés assez fortement basiques et se dissout dans les acides avec un très notable dégagement de chaleur. Il s'altère, au contact de l'air, en prenant une teinte jaune foncé, mais se conserve en tube scellé, sans altération sensible.

Analyse. — Substance, 0,1914; CO², 0,4599; H²O, 0,1998.
— Substance, 0,1978; V, 12^{cm}, 55 à 19°; H (corr.), 743^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ²³ O ² N.
C pour 100.....	65,53	65,51
H » 	11,68	11,53
N » 	7,13	6,97

PICRATE. — Ce dérivé se précipite lorsqu'on verse 2^g,5 d'amino-éther dans une solution concentrée de 3^g d'acide picrique dans l'alcool méthylique. Purifié par cristallisation dans l'alcool tiède, le picrate forme de petits cristaux jaune serin, fondant à 90°-90°,5. Il se dissout très facilement à froid dans l'acétone et le chloroforme et, à chaud, dans le benzène; il est peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique à froid, mais se dissout à chaud.

Analyse. — Substance, 0,1345; V, 16^{cm}, 3 à 23°; H (corr.), 731^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁶ O ² N ³ .
N pour 100.....	13,45	13,36

CHLOROPLATINATE DE L'ACIDE γ -DIÉTHYLAMINO-*n*-VALÉRIQUE (C⁹H¹⁹O²N.HCl)².Pt Cl⁴ + 2 $\frac{1}{2}$ H²O. — Le chloroplatinate de l'éther γ -aminé n'a pu être obtenu

cristallisé : 2^g de l'amino-éther en solution dans l'acide chlorhydrique étendu ont été additionnés de 2^g,6 d'acide chloroplatinique, en solution aqueuse à 10 pour 100, et l'ensemble abandonné à l'évaporation dans le vide sulfurique. On obtient comme résidu une huile incristallisable. Nous avons transformé ce dérivé en chloroplatinate de l'amino-acide en saponifiant la fonction éther-sel par chauffage avec de l'acide chlorhydrique concentré, au bain de vapeur, jusqu'à siccité. On obtient ainsi un solide jaune foncé. On le purifie par cristallisation dans l'eau, à la surface de laquelle on ajoute peu à peu une légère couche d'acétone. Le chloroplatinate est un solide rouge brique; chauffé en tube capillaire, il se ramollit à 150° et fond à 153°-155° en un liquide rouge limpide. Il est sensiblement insoluble dans l'alcool à froid, mais se dissout à chaud; il est insoluble dans l'acétone, même à chaud.

Analyse. — Substance, 0,8265; perte par chauffage à 110° (5 h.), 0,0451; Pt, 0,1978.

	Trouvé.	Calculé.
H ² O pour 100.....	5,62	5,45
Pt pour 100.....	25,77 (corps anhydre)	25,33

ALCOOL γ -DIÉTHYLAMINO-*n*-AMYLIQUE (DIÉTHYLAMINO-4-PENTANOL-1) $\text{CH}^3\text{CH}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$. — Cet amino-
 $\text{N}(\text{C}^2\text{H}_5)^2$

alcool à fonction alcool primaire a été préparé d'après la méthode indiquée par M. H. Gault et qui consiste à réduire les amino-éthers à l'aide du sodium et de l'alcool absolu (1). Sur 15^g,5 (6^{at}) de sodium coupé en morceaux, placés dans un ballon d'environ 500^{cm}³ à 600^{cm}³ que surmonte un puissant réfrigérant à reflux, on verse, en une seule fois, 23^g (1^{mol}) de γ -diéthylamino-valérate d'éthyle, en solution dans trois fois son poids d'alcool absolu. La réaction doit être conduite aussi

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 366.

brutalement que possible. Dès qu'elle se ralentit, on plonge le ballon dans un bain d'eau bouillante, et l'on ajoute progressivement de petites quantités d'alcool absolu, jusqu'à disparition complète du sodium. Le liquide encore chaud est additionné de 50^g d'eau, et l'on chasse ensuite l'alcool en distillant dans le vide, au bain-marie, vers 30°-35°.

On obtient un résidu pâteux que l'on additionne de la quantité d'eau strictement nécessaire pour tout dissoudre. A ce moment, il se sépare à la surface une couche colorée en jaune foncé et que l'on extrait à l'éther; la solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium sec et l'éther chassé par distillation au bain-marie. On rectifie le liquide résiduel, sous pression réduite, en chauffant à l'aide d'un bain de chlorure de calcium; après séparation des premières gouttes, on obtient, à la première distillation, l'amino-alcool très pur, bouillant à 104°₅ sous 11^{mm}₅ sans laisser de résidu. Le rendement atteint 66 pour 100.

Le γ -diéthylaminobutylcarbinol est un liquide sensiblement incolore, doué d'une odeur assez voisine de celle de l'amino-éther qui a servi à le préparer. Il s'altère rapidement, par action de l'air, en jaunissant et sous l'influence de l'humidité.

Analyse. — Substance, 0,2085; V, 16^{cm}₃,4 à 13°; H (corr.), 735^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ²¹ ON.
N pour 100.....	9,08	8,83

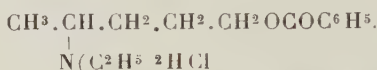
PICRATE. — Dans une solution alcoolique de 2^g₃ de l'amino-alcool précédent, on ajoute 3^g₂ d'acide picrique solide; l'acide picrique se dissout aussitôt et le picrate se précipite au bout de quelques heures. On le fait cristalliser, quoique assez difficilement, en refroidissant dans un mélange de glace et de sel sa solution dans l'acétone additionnée d'éther de pétrole jusqu'à formation d'un

léger trouble. On obtient une poudre cristalline jaune, fondant à 70°-71°. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool et dans l'acétate d'éthyle tiède, mais reste presque insoluble dans le benzène et l'éther à chaud.

Analyse. — Substance, 0,1737; V, 21^{cm³}, 9 à 19°; H (corr.), 740^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁴ O ⁸ N ⁴ .
N pour 100.....	14,37	14,46

CHLORHYDRATE DE L'ÉTHÉR BENZOÏQUE



On dissout 2^g,8 de l'amino-alcool dans l'éther absolu, et l'on ajoute goutte à goutte, en opérant à 0° pour modérer l'échauffement, la quantité équimoléculaire (2^g,7) de chlorure de benzoyle. Il se précipite un composé huileux, qui se prend rapidement en masse solide. On essore et l'on purifie par cristallisation dans l'acétate d'éthyle absolu bouillant. On obtient une masse solide blanche, d'aspect grenu. Ce dérivé se ramollit à 68° et fond à 69°-70° en tube capillaire. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Analyse. — Substance, 0,2565; V, 10^{cm³}, 95 à 20°; H (corr.), 717^{mm}. — Substance, 0,2262; NO³ Ag $\frac{\text{N}}{10}$, 7^{cm³}, 5.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁶ O ² NCl.
N pour 100.....	4,69	4,68
Cl » 	11,76	11,83

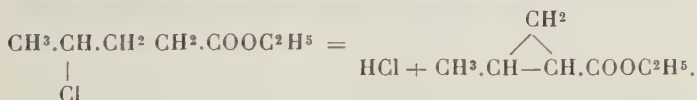
ÉTUDE DU PRODUIT NEUTRE OBTENU DANS L'ACTION DE LA DIÉTHYLAMINE SUR L'ÉTHÉR γ -BROMO-*n*-VALÉRIQUE.

Nous avons vu que, par action de la diéthylamine sur l'éther γ -bromo-*n*-valérique, il se forme un produit secondaire, neutre, bouillant à 39°-40° sous 8^{mm}. C'est, proba-

blement, le même composé qui prend encore naissance dans l'action du magnésium métallique sur l'éther γ -iodovalérique.

D'après l'analyse élémentaire et d'après son point d'ébullition, ce corps a pour formule $C^7 H^{12} O^2$; il conduit, par saponification au moyen des alcalis, à un acide de formule $C^5 H^8 O^2$ et constitue, par suite, l'éther-sel éthylique de cet acide. Sa formation résulte de l'élimination de 1^{mol} d'hydracide dans la formule de l'éther γ -halogéné, sous l'influence de la diéthylamine.

On aurait pu songer à lui attribuer, *a priori*, la constitution d'un éther triméthylénique : G. Blanc a montré¹ en effet, que par action sur certains éthers-sels γ -bromés des dérivés sodés des éthers cyanacétique et malonique, il se forme, au lieu des produits de condensation attendus, ou à côté de ceux-ci, des éthers alcoylcyclopropane-carboniques (1). Par un mécanisme analogue, l'éther γ -chlorovalérique, par exemple, aurait pu conduire à l'éther méthyl-2-cyclopropane-carbonique-1



En réalité, cette constitution est à rejeter parce que l'éther $C^7 H^{12} O^2$ considéré réduit instantanément les solutions de permanganate de potassium à 5 pour 100, différence fondamentale avec les éthers cyclopropane-carboniques. De plus, nous avons préparé l'anilide de l'acide méthylcyclopropane-carbonique, comme on le verra dans la troisième Partie de ce travail, à propos d'une méthode nouvelle et commode de préparation de cet acide : l'anilide fond à 113°,5 et diffère de l'anilide de l'acide étudié.

L'éther $C^7 H^{12} O^2$ répond donc à la formule d'un éther

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 1241.

incomplet, possédant une double liaison éthylénique en chaîne normale. Pour fixer sa constitution, nous avons soumis l'acide correspondant à l'oxydation permanganique. Dans les produits d'oxydation, nous n'avons pu caractériser que deux acides : l'acide succinique et l'acide carbonique. Il en résulte, pour l'acide $C^5 H^8 O^2$, une seule formule possible, celle de l'acide allylacétique ou $\gamma\delta$ -penténique $CH^2 = CH.CH^2.CH^2.COOH$. Nous avons vérifié ce résultat en préparant l'anilide de l'acide allylacétique par voie synthétique : cet anilide fond à 92° , et nous l'avons identifié avec l'anilide de l'acide $C^5 H^8 O^2$ étudié, par le point de fusion du mélange.

Cependant la préparation de l'anilide de l'acide $C^5 H^8 O^2$ par l'intermédiaire du chlorure correspondant conduit, en réalité, à un mélange de deux corps, l'anilide précédent, fondant à 92° , et un produit isomère fondant à 45° . L'existence d'un second anilide, et, d'autre part, le rendement peu élevé en acide succinique lors de l'oxydation permanganique, nous ont conduit à rechercher si l'acide $C^5 H^8 O^2$ étudié ne renfermait pas, à côté de l'acide allylacétique, un acide isomère.

L'idée la plus simple était d'admettre la présence de l'acide $\beta\gamma$ -penténique ou acide éthylidène-propionique. Nous avons préparé cet acide en décomposant par la chaleur, suivant la méthode générale, l'acide méthylparaconique, obtenu lui-même par synthèse. L'acide $\beta\gamma$ -penténique a été purifié par éthérification et l'éther obtenu transformé en anilide, d'après la méthode de Bodroux ⁽¹⁾ : l'anilide fond à 72° , et, de ce fait, l'existence de l'acide $\beta\gamma$ -penténique dans l'acide étudié est à rejeter.

Il restait encore une possibilité : celle de la double liaison en position $\alpha\beta$. On sait, en effet, d'après les travaux de Fittig et Spenser ⁽²⁾, que la double liaison émigre facilement de la position $\beta\gamma$ à la position $\alpha\beta$, en particulier sous

⁽¹⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXIII, 1905, p. 831.

⁽²⁾ *Lieb. Ann.*, t. CCLXXXIII, 1894, p. 67.

l'influence des alcalis. Nous avons été ainsi amené à préparer synthétiquement l'éther $\alpha\beta$ -penténique ou propylidène-acétique $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{}^2\text{CH} = \text{CH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, en faisant agir la diéthylaniline sur l'éther α -bromo-*n*-valérique. L'éther $\alpha\beta$ -penténique diffère déjà de l'éther $\text{C}_7\text{H}^{12}\text{O}^2$ étudié par son point d'ébullition, légèrement supérieur : $55^\circ\text{--}55^\circ,5$ sous 15mm . De plus, il conduit, à l'aide de la méthode de Bodroux, à un anilide fondant à $98^\circ\text{--}99^\circ$.

L'anilide fondant à 45° ne peut être identique à aucun des deux anilides $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ -penténiques. Peut-être correspond-il à une forme stéréo-isomère cis-trans théorique-ment possible dans le cas de l'acide $\beta\gamma$ et de l'acide $\alpha\beta$ -penténique; une telle isomérisie n'a pas encore été signalée pour ces acides, et nous n'avons pas poursuivi plus loin nos recherches dans cette voie, à cause de la rareté des matières premières.

De cette étude il résulte donc que l'éther $\text{C}_7\text{H}^{12}\text{O}^2$ est constitué principalement par de l'éther allylacétique. Dans ce qui suit, nous exposerons les résultats expérimentaux de cette étude et décrirons les composés nouveaux obtenus dans les synthèses réalisées.

Éther $\text{C}_7\text{H}^{12}\text{O}^2$. — Il constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur pénétrante, non désagréable, et caractéristique. Il bout à $39^\circ\text{--}40^\circ$ sous 8mm ; il est insoluble dans l'eau et décolore instantanément le permanganate de potassium à 5 pour 100.

Analyse. — Substance, 0,1794; CO_2 , 0,4290; H_2O , 0,1553.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_7\text{H}^{12}\text{O}^2$.
C pour 100.....	65,23	65,54
H » 	9,68	9,44

Nous avons pu obtenir ce composé avec un meilleur rendement en chauffant pendant 1 heure, à l'ébullition, $21^{\text{g}},5$ d'éther γ -chloro-*n*-valérique avec 45^{g} de quinoléine sèche. On distille ensuite à la pression atmosphérique, en

recueillant ce qui distille de 140° à 175° . Le liquide distillé est dissous dans l'éther et agité plusieurs fois avec de l'acide sulfurique étendu, pour éliminer la quinoléine; on lave à l'eau, sèche sur le sulfate de sodium et chasse l'éther par distillation au bain-marie. On obtient un liquide bouillant à 55° - 56° sous 20^{mm} et à 146° - 147° sous la pression atmosphérique. Le rendement est de 45 pour 100.

ACIDE $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$. — On saponifie l'éther en le chauffant pendant 1 heure, à reflux, au bain-marie, avec de la potasse en solution hydro-alcoolique.

L'acide constitue un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 89° - 91° sous 12^{mm} , 5, et ne cristallisant pas dans le chlorure de méthyle bouillant. Son odeur rappelle celle de l'acide butyrique. Il est notablement soluble dans l'eau et décolore instantanément les solutions de permanganate de potassium. Il décolore également le brome en solution dans le sulfure de carbone; par addition de la quantité calculée de brome, il y a décoloration complète, rapide au début, très lente à la fin; si l'on évapore le dissolvant, il reste une huile incristallisable.

Analyse. — Substance, 0,2029; CO^2 , 0,4443; H^2O , 0,1512.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$.
C pour 100.....	59,72	59,97
H » 	8,3	8,05

CHLORURE. — Nous l'avons préparé par action de 10^{g} (1^{mol} + 20 pour 100) de chlorure de thionyle sur 8^{g} (1^{mol}) de l'acide; la réaction commence dès la température ordinaire, par le mélange des deux produits; on la laisse se poursuivre en tiédissant vers 40° - 50° à l'aide d'un bain-marie, dont on élève la température, à la fin, jusqu'à l'ébullition. Le chlorure bout à 62° - 64° sous 72^{mm} - 73^{mm} en fournissant un liquide sensiblement incolore, doué d'une odeur extrêmement forte et désagréable. Le ren-

dement est de 6^g,8, soit 72 pour 100 de la théorie; dans le ballon, il reste une petite quantité de goudron.

Analyse. — Substance, 0,1992; NO^3Ag $\frac{\text{N}}{10}$, 16^{cm}, 7.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^5\text{H}^7\text{OCl}$.
Cl pour 100	29,72	29,92

ANILIDE. — On verse peu à peu, en opérant à 0°, une solution de 6^g,8 (1^{mol}) du chlorure précédent dans son volume d'éther anhydre dans 13^g (2^{mol} + 10 pour 100) d'aniline sèche également en solution étherée. On reprend par l'eau, on décante la solution étherée que l'on agite plusieurs fois avec de l'acide sulfurique étendu, puis avec une solution de bicarbonate de potassium et, enfin, avec un peu d'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium et distillation de l'éther, on obtient un résidu qui cristallise facilement. On purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole léger : on obtient ainsi un premier produit constitué par de longues aiguilles très légères fondant à 45°. Le résidu insoluble dans l'éther de pétrole est purifié par cristallisations successives dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole, puis dans le benzène. L'anilide forme de belles aiguilles prismatiques, dures et transparentes, fondant à 92°. Ces dernières sont identiques à l'anilide allylacétique décrit plus loin; le mélange fond au même point.

Analyse. — Substance (F. 45°), 0,1347; V, 9^{cm}, 35 à 20°; H (corr.), 750^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{ON}$.
N pour 100	7,98	8,01

Oxydation de l'acide $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$.

Cette oxydation a été réalisée à l'aide du permanganate de potassium à 5 pour 100. Dans un matras on

place 1^g,2 de l'acide et l'on y verse peu à peu la solution permanganique, en agitant. Quand on a ajouté environ 80^{cm}3 de la solution oxydante, on constate que la décoloration devient très lente; on complète à la quantité théorique d'oxydant (95^{cm}3) et l'on abandonne le mélange pendant 1 ou 2 heures. Après avoir détruit l'excès de permanganate par addition de bisulfite de sodium, on essore le précipité de bioxyde de manganèse, on acidifie par l'acide chlorhydrique la solution essorée, ce qui produit un dégagement de gaz carbonique, puis on évapore à sec au bain-marie, dans le vide. Le résidu solide est agité 15 à 20 fois avec un peu d'éther, en filtrant chaque fois. Les solutions éthérées réunies fournissent, après évaporation de l'éther, un résidu solide légèrement coloré en jaune; on le purifie par cristallisation dans l'eau, ce qui fournit 0^g,3 de petits prismes presque incolores. Ceux-ci fondent à 183°-185° en formant, à la surface du bain de mercure, des houppes d'aiguilles soyeuses, provenant d'une sublimation partielle.

L'acide obtenu a pu être facilement identifié avec l'acide succinique par le point de fusion du mélange. L'identification a été complétée par transformation en anhydride correspondant, par action du chlorure d'acétyle, puis en acide succinanilique, par action de l'aniline sur l'anhydride. Les deux dérivés ont fondu respectivement à 116°-117° et à 146°.

Parmi les produits d'oxydation, il y avait lieu de rechercher l'acide acétique dont la présence eût indiqué l'existence de l'acide non saturé β . Nous l'avons recherché dans les eaux distillées lors de l'évaporation à sec, après l'acidification. Ces eaux sont neutralisées exactement par la soude, puis le tout évaporé à sec, dans le vide. Le solide résiduel renferme du chlorure de sodium, mais ne fournit aucune des réactions caractéristiques des acétates.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ALLYLACÉTIQUE ($\gamma\delta$ -PENTÉNIQUE). — L'acide allylacétique a été obtenu par décomposition de l'acide allylmalonique, préparé lui-même en suivant les indications de Conrad et Bischoff ⁽¹⁾ dans leur remarquable Mémoire sur l'alcoylation de l'éther malonique. L'acide allylacétique bout à 90°-92° sous 16^{mm}-17^{mm}; il s'éthérifie avec un très bon rendement, au moyen d'alcool et d'acide sulfurique, en donnant un liquide bouillant à 41° sous 10^{mm} et à 144°-145°,5 sous la pression atmosphérique ⁽²⁾. Ce point d'ébullition est identique de celui de l'éther C⁷ H¹² O²; l'éther allylacétique est doué, en outre, d'une odeur pénétrante et caractéristique, très analogue à celle de l'éther étudié.

CHLORURE ALLYLACÉTIQUE CH² = CH.CH².CH² CO Cl. — On obtient très facilement ce chlorure, inconnu jusqu'ici, par action de 5^g (1^{mol}) de l'acide sur 7^g (1^{mol} + 20 pour 100) de chlorure de thionyle. La réaction s'amorce par le mélange des deux produits et se continue régulièrement en chauffant à reflux, vers 45°-50°; on termine en chauffant quelques instants à 100°.

Le chlorure constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur très forte et désagréable; ses vapeurs irritent les yeux; il bout à 60°-61° sous 70^{mm}-72^{mm}, point identique à celui du chlorure de l'acide étudié.

Analyse. — Substance, 0,1211; NO³ Ag $\frac{N}{10}$, 10^{cm}³, 3.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁷ OCl.
Cl pour 100.....	30,15	29,92

ANILIDE ALLYLACÉTIQUE. — Dans une solution de 4^g (2^{mol} + 20 pour 100) d'aniline sèche dans 15^g-20^g d'éther

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, t. CCIV, 1880, p. 170.

⁽²⁾ *Cf. ZEIDLER, Lieb. Ann.*, t. CLXXXVII, 1877, p. 39.

anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution éthérée de 2⁸/₃ (1^{mol}) de chlorure d'acide, en opérant à 0°, dans l'eau glacée. L'addition terminée, on reprend par l'eau, on agite la solution éthérée avec de l'acide acétique étendu, puis avec une solution de bicarbonate de potassium, on lave à l'eau et l'on sèche sur le sulfate de sodium.

L'éther laisse, par évaporation, un résidu solide que l'on fait cristalliser dans un peu de benzène tiède. L'anilide forme de très belles aiguilles prismatiques, dures et transparentes, brillantes, fondant à 92°, peu solubles dans l'alcool et le benzène à froid, très solubles à chaud. Il se dissout assez lentement dans l'éther et la ligroïne, et très facilement dans l'acétone.

Analyse. — Substance, 0,1761; V, 12^{cm}³, 25 à 20°; H (corr.), 744^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹³ ON.
N pour 100.....	7,93	8,01

ANILIDE $\beta\gamma$ -PENTÉNIQUE (ÉTHYLIDÈNE-PROPIONIQUE). — L'acide $\beta\gamma$ -penténique s'obtient, à côté de γ -valérolactone, en décomposant par la chaleur l'acide méthylparaconique⁽¹⁾. Pour préparer l'acide méthylparaconique, nous avons suivi les indications de Spenzer⁽²⁾ : réduction de l'éther acétylsuccinique par l'amalgame de sodium à 4 pour 100. Un essai de méthode plus directe, consistant dans la condensation du bromosuccinate d'éthyle avec l'acétaldéhyde en présence de copeaux de zinc, ne nous a pas fourni de meilleurs rendements.

L'acide $\beta\gamma$ -penténique bout à 94°-96° sous 16^{mm}. Nous l'avons purifié par éthérification; celle-ci a été effectuée de deux façons différentes : par l'alcool absolu et l'acide sulfurique à chaud, et, d'autre part, par action

⁽¹⁾ FITTIG et FRÄNKEL, *Lieb. Ann.*, t. CCLV, 1889, p. 25.

⁽²⁾ FITTIG et SPENZER, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXXIII, 1894, p. 67.

du sulfate de méthyle sur le sel de potassium à chaud. Dans chaque cas l'éther se forme avec un rendement peu élevé. L'éther éthylique bout à 51° - 52° sous 15^{mm} ,⁵; le rendement est de 38 pour 100; l'éther méthylique bout à 42° - 43° sous 18^{mm} et à 72° - 75° sous 87^{mm} , et le rendement est d'environ 45-50 pour 100.

L'éthylidène-propionate d'éthyle a été transformé directement en anilide par la méthode de Bodroux, qui consiste, comme on le sait, à faire agir sur un éther-sel le bromure de magnésium-aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHMgBr}$. On commence par préparer le bromure de magnésium-aniline par double composition entre l'aniline sèche et le bromure de magnésium-éthyle. Le bromure magnésium-éthyle est obtenu en faisant réagir, dans les conditions habituelles, 4^g,5 de bromure d'éthyle sur 0^g,95 de magnésium en présence de 10^g d'éther absolu. La réaction terminée, on dilue avec de l'éther anhydre et l'on verse goutte à goutte dans le liquide 3^g,8 d'aniline (excès de 10 pour 100); on agite pour éviter l'agglomération du dérivé qui prend naissance. Enfin, on verse dans le mélange, par petites portions, 2^g,3 d'éther $\beta\gamma$ -penténique, ce qui représente un excès de bromure de magnésium-aniline, et l'on termine la réaction en chauffant une demi-heure à douce ébullition. On décompose ensuite par l'eau à 0° , on redissout le précipité de magnésie par addition d'acide sulfurique étendu, et on lave plusieurs fois la solution éthérée avec cet acide, puis avec du bicarbonate de potassium et enfin de l'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium et évaporation du dissolvant, on obtient l'anilide solide. On le purifie par deux cristallisations dans le moins possible d'acétate d'éthyle absolu tiède, auquel on ajoute peu à peu de l'éther de pétrole 40° - 60° , jusqu'à formation d'un trouble léger. L'anilide cristallise en feuillets blancs fondant à 72° , peu solubles dans l'alcool, à froid, très solubles dans le benzène et dans l'acétone.

Analyse. — Substance, 0,1762; V, 12^{cm}³,4 à 19°; H (corr.), 738^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹³ ON.
N pour 100.....	7,98	8,01

ANILIDE $\alpha\beta$ -PENTÉNIQUE (PROPYLIDÈNE-ACÉTIQUE). — L'éther $\alpha\beta$ -penténique a été préparé par action de la diéthylaniline sur l'éther α -bromo-*n*-valérique (1). Il bout à 550-550,5 sous 15^{mm}.

La transformation de l'éther en anilide s'effectue dans les mêmes conditions que précédemment. A partir de 4^g,8 d'éther, les proportions employées ont été les suivantes : bromure d'éthyle, 8^g,3; magnésium, 2^g; aniline, 7^g,5.

L'anilide, purifié par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, se présente sous forme de longues aiguilles blanches, opaques et dures, fondant à 98°-99°. Il est un peu soluble dans l'éther absolu, le benzène et l'acétate d'éthyle à froid, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans le chloroforme et l'acétone.

Analyse. — Substance, 0,1770; V, 12^{cm}³,5 à 21°; H (corr.), 735^{mm}.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹³ ON.
N pour 100.....	7,92	8,01

(1) CROSSLEY et LE SUEUR, *Chem. Soc.*, t. LXXV, 1899, p. 166.

RECHERCHES SUR LES SELS ACIDES DES ACIDES BIBASIQUES;

PAR MM. É. JUNGFLEISCH ET P. LANDRIEU.

Deuxième Mémoire :

CAMPHORATES DROITS DE MÉTAUX DIVERS (1).

E. — Camphorates *d* de baryum.

Nous avons obtenu deux sels de baryum : le camphorate neutre de baryum ou camphorate barytique et le dicamphorate hémibarytique. Pas plus qu'à Kemper, il ne nous est arrivé d'obtenir le camphorate acide proprement dit. On verra plus loin que cela résulte des conditions très particulières de solubilité du dicamphorate hémibarytique.

I. CAMPHORATE BARYTIQUE $C^{10}H^{11}O^1Ba + 4H^2O$. — C'est le *camphorate neutre de baryum*. Il a été décrit par Bouillon-Lagrange (A) et par Brandes (B), mais avec des données discordantes. Kemper (F) l'a étudié avec plus de précision; il l'a décrit comme un sel à 9 équivalents d'eau, soit à $4^{mol},5$ d'eau de cristallisation.

Le sel est préparé en neutralisant exactement, à chaud, l'acide camphorique par l'hydroxyde de baryum, concentrant à chaud et laissant refroidir; il se dépose sous

(1) Voir le premier Mémoire dans les *Annales de Chimie*, 9^e série, t. II, 1914, p. 5.

forme d'aiguilles brillantes, au sein d'une eau mère sirupeuse.

Les cristaux sont séparés de l'eau mère par essorage, soit au vide, soit mieux à la centrifugeuse. On les assèche sur la plaque de porcelaine dégourdie, et l'on termine leur dessiccation entre des doubles de papier buvard.

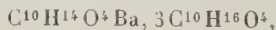
ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Les analyses ont porté sur des sels d'origines différentes. Deux échantillons de sel cristallisé ont perdu, à 100°, 17,41 et 17,59 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Ba + 4H^2O$: 17,18 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du baryum.* — Deux échantillons de sel sec ont donné, sous forme de SO^4Ba , 40,74 et 41,01 de Ba pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Ba$: 40,96 de Ba pour 100.

Solubilité. — Elle a été déterminée à 13°-14°. Une solution de sel neutre, concentrée à chaud jusqu'à pellicule, a déposé, peu à peu, les cristaux indiqués plus haut. On a séparé l'eau mère à la centrifugeuse, en opérant en vases clos, comme il a été dit à propos du camphorate neutre de sodium. (voir *Ann. de Chim.*, 9^e série, t. II, p. 10). Deux échantillons de cette eau mère ont donné, par évaporation à 100°, 41,07 et 41,54 de sel sec pour 100 de solution, c'est-à-dire 69,7 et 71,06 de sel sec pour 100 d'eau.

La solution du sel est neutre aux réactifs colorés.

II. DICAMPHORATE *d* HÉMIBARYTIQUE $C^{10}H^{15}O^4\frac{1}{2}Ba$, $C^{10}H^{16}O^4$. — Ce sel, qu'on sera conduit à envisager comme un *tétracamphorate barytique*



est parmi les camphorates de baryum celui qui se prépare le plus aisément. Il constituait vraisemblablement le camphorate de baryum peu soluble dont a parlé

Bouillon-Lagrange (A); il a été obtenu et décrit par Kemper (F). Les conditions de sa formation présentent un intérêt particulier.

Une solution contenant 2^{mol} d'acide camphorique et $0^{\text{mol}},5$ de baryte, étant concentrée à chaud, abandonne en abondance, pendant son refroidissement, le dicamphorate hémibarytique.

On peut également obtenir le même sel avec une solution contenant l'acide camphorique et la baryte dans les proportions du sel acide, c'est-à-dire contenant 1^{mol} d'acide pour $0^{\text{mol}},5$ de baryte; en concentrant à chaud la dissolution et laissant refroidir, le dicamphorate hémibarytique cristallise et du sel neutre reste dans l'eau mère.

Lorsqu'on laisse évaporer spontanément une solution aqueuse contenant l'acide camphorique *d* et la baryte dans les proportions qui constituent le camphorate acide, le dicamphorate hémibarytique cristallise alors que la liqueur est encore très diluée. Il continue à se déposer pendant la plus grande partie de l'évaporation, laissant une eau mère qui se charge de plus en plus de camphorate neutre et finit par déposer ce dernier sel.

Généralement, les solutions contenant l'acide camphorique *d* et une base, dans les proportions d'un camphorate métallique acide, étant soumises à l'évaporation spontanée, abandonnent des cristaux d'acide camphorique. Le sel de baryum fait exception; les premiers cristaux que fournit la solution acide sont le dicamphorate hémimétallique. D'ailleurs, la solubilité du dicamphorate hémibarytique est moindre que celle de l'acide camphorique (*fig. 4*, p. 340). On indiquera plus loin les limites très étendues entre lesquelles le sel en question prend naissance.

Disons cependant ici que des solutions, contenant de $2^{\text{g}},5$ à 40^{g} de camphorate neutre et $0^{\text{g}},4$ à 10^{g} et plus

d'acide camphorique, laissent déposer ce sel par refroidissement.

Le sel constitue des tables cristallisées, brillantes, efflorescentes à l'air. M. Wyruboff a bien voulu les mesurer. Voici la note qu'il nous a remise sur les formes du dicamphorate hémibarytique.

« Petits cristaux orthorhombiques à faces peu planes, donnant d'assez mauvaises mesures.

» Faces observées : $h^1(100)$, $g^1(010)$, $g^3(120)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, $x(311)$ et $y(131)$.

» La forme est quasi quaternaire; elle est même quasi cubique si l'on prend $b^{\frac{1}{2}}(111)$ pour $b^2(112)$.

0,9973 : 1 : 0,5187.

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$g^3 g^3 (1\bar{2}0.120)$	$53^{\circ}.16'$	$53^{\circ}.20'$
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} (1\bar{1}1.111)$	»	* 130
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}} (\bar{1}11.111)$	»	* 130.40
$b^{\frac{1}{2}} x (111.311)$	150.50	150.40
$b^{\frac{1}{2}} y (111.131)$	150.22	150.24

» Le plan des axes optiques est parallèle à $h^1(100)$, mais les cristaux sont trop troubles pour se prêter à l'examen optique. »

Par exception à ce qui a été vu pour la généralité des camphorates acides et suracides, le sel peut être purifié par recristallisation dans l'eau. Il cristallise alors dans une eau mère contenant ses composants dans les mêmes proportions.

Analyses. — Les analyses ont porté sur le sel α , cristallisé par évaporation spontanée d'une solution contenant

les composants dans les proportions du camphorate acide, et sur les sels *b* et *c* cristallisés après concentration à chaud et refroidissement de solutions semblables à la précédente.

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Quatre échantillons de sels cristallisés (*a*, *b*, *b*, *c*) ont perdu, par dessiccation à 70°, 4,83; 4,07; 4,02 et 4,14 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Ba$, $C^{10}H^{16}O^{\frac{1}{2}} + H^2O$: 3,70 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du baryum.* — Trois échantillons de sel sec (*b*, *b*, *a*) ont donné, sous forme de $SO^{\frac{1}{2}}Ba$, 14,53; 14,77 et 14,69 de Ba pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Ba$, $C^{10}H^{16}O^{\frac{1}{2}}$: 14,65 de Ba pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Quatre échantillons de sel sec ont été neutralisés par des quantités d'hydroxyde alcalin qui correspondent à 65,39; 64,4; 64,2 et 64,5 d'acide libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Ba$, $C^{10}H^{16}O^{\frac{1}{2}}$: 64,17 d'acide camphorique libre pour 100.

III. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES *d* DE BARYUM. — On vient de voir que le baryum forme avec l'acide camphorique *d* deux combinaisons seulement, un sel neutre et un sel suracide. Les faits diffèrent donc notablement pour les sels du métal alcalino-terreux divalent comparés aux sels des métaux alcalins monovalents. Il a dès lors paru utile de rechercher les conditions de formation des sels de baryum.

Les expériences instituées dans ce but ont été conduites comme avec les camphorates des métaux alcalins. Les résultats qu'elles ont fournis sont relevés dans les Tableaux des pages 338 et 339.

TABLEAU I. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ UN MÉLANGE DE DICAMPHORATE HÉMIBARYTIQUE ET D'ACIDE CAMPHORIQUE ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^{es} d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate barytique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C.Ba.1...	16°-17°	Mélange d'acide camphorique et de dicamphorate hémibarytique à 75 p. 100 d'acide.	0,68	0,0068	0,134	0,0008	99,19
C.Ba.2...	»	»	0,84	0,0084	0,150	0,0009	99,01

TABLEAU II. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU DICAMPHORATE HÉMIBARYTIQUE ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^{es} d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate barytique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C.Ba. 3...	16°-17°	Dicamphorate hémibarytique.....	0,693	0,00693	0,20	0,0012	99,11
C.Ba. 4...	»	»	0,79	0,0079	0,35	0,0021	98,86
C.Ba. 5...	»	»	0,78	0,0078	0,40	0,0024	98,82
C.Ba. 6...	»	»	0,38	0,0038	2,59	0,0155	97,03
C.Ba. 7...	»	»	0,44	0,0044	11,101	0,0662	88,46
C.Ba. 8...	»	»	0,48	0,0048	22,71	0,1354	76,81
C.Ba. 9...	»	»	0,45	0,0045	32,19	0,1920	67,36
C.Ba.10...	»	»	0,50	0,0050	37,22	0,2220	62,28
C.Ba.11...	»	»	0,50	0,0050	40,71	0,2428	58,79

TABLEAU III. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ UN MÉLANGE DE DICAMPHORATE HÉMIBARYTIQUE ET DE CAMPHORATE BARYTIQUE ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^{es} d'eau mère.

N ^{os}	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate barytique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Ba. 12..	16°-17°	Mélange à 2 ^{mol} env. de camph. baryt. pour 1 ^{mol} de dicamph. hémibaryt....	0,525	0,00525	40,96	0,2443	58,58
C. Ba. 13..	»	»	0,50	0,0050	40,99	0,2448	58,51

TABLEAU IV. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE BARYTIQUE (CAMPHORATE NEUTRE) ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^{es} d'eau mère.

N ^{os}	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate barytique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Ba. 14..	16°-17°	Camphorate barytique.....	0,000	0,000	40,90	0,244	59,10
C. Ba. 15..	»	»	0,000	0,000	41,42	0,247	58,58
C. Ba. 16..	»	»	0,000	0,000	42,59	0,254	57,41

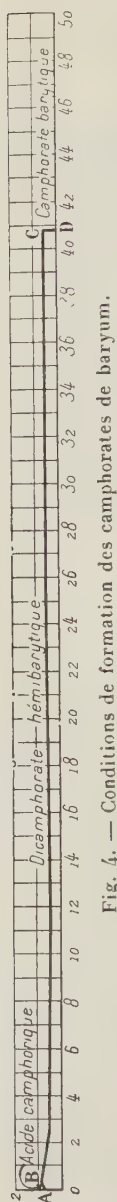


Fig. 4. — Conditions de formation des camphorates de baryum.

Les chiffres trouvés dans les expériences qui viennent d'être résumées sont présentés sous une autre forme dans le graphique ci-contre (*fig. 4*) qui a été tracé d'après les mêmes principes adoptés antérieurement; les abscisses sont les quantités de camphorate neutre, et les ordonnées les quantités d'acide camphorique contenues dans 100^{cs} d'eau mère.

Cette courbe est très différente de celles qui sont relatives aux camphorates des métaux alcalins; elle est plus simple par le fait du moindre nombre des combinaisons cristallisées formées par le baryum. Les eaux mères s'y trouvent groupées en trois sections seulement, comprenant chacune des solutions ayant déposé la même sorte de cristaux : acide camphorique, dicamphorate hémibarytique ou camphorate barytique.

La première section AB (eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique) présente une très faible étendue. Partant du point correspondant à la solubilité de l'acide camphorique, elle forme d'abord une courbe ascendante qui devient bientôt presque verticale; cela semble indiquer la formation, sous l'influence de la présence croissante du sel neutre, d'une combinaison, le camphorate hémibarytique vraisemblablement, qui augmente rapidement la quantité de l'acide camphorique retenu dans l'eau mère mais ne se sépare pas par cristallisation. Cette courte ligne atteint le point B, qui correspond à un liquide contenant 0^g,84 d'acide camphorique pour 0^g,15 de camphorate neutre. Le Tableau I indique que l'acide camphorique,

déposé par les liqueurs comprises dans cette section AB du tracé, est chargé du tiers de son poids de dicamphorate hémibarytique; cette constatation nuit à la netteté de la représentation des phénomènes traduits par cette petite section du graphique; on peut même dire que la ligne AB est surtout fixée par le point A, point de solubilité de l'acide, et par le point B où commence la section suivante, relative aux eaux mères ayant déposé du sel suracide. On doit tenir compte, en outre, de ce que les déterminations d'après lesquelles on a établi le tracé portent sur des quantités de matière très faibles.

La deuxième section BC de la courbe (eaux mères ayant déposé du dicamphorate hémibarytique) présente, au contraire, un développement considérable; elle occupe presque toute la longueur du tracé. Dans la première partie de son parcours, la ligne est nettement descendante jusqu'à ce qu'elle ait atteint un point indiquant 0³,4 d'acide camphorique et 2⁵,5 de camphorate neutre pour 100⁰ de solution : il semble que, par l'augmentation du sel neutre, la combinaison plus acide tenue dans le liquide se soit transformée et qu'elle ait disparu sous forme de dicamphorate hémibarytique. Après une incurvation, et à partir du point indiqué, la ligne devient horizontale et demeure telle sur tout le restant de sa longueur; elle ne s'écarte guère des points indiquant une teneur sensiblement constante en acide camphorique (0³,4 dans 100⁰), le camphorate neutre croissant régulièrement.

En fait, le dicamphorate hémibarytique présente une très faible solubilité à froid; il se forme dès que ses composants se trouvent mis en présence, et sort cristallisé de la liqueur saturée. La teneur de l'eau mère en acide camphorique est donc constamment limitée par la cristallisation du sel suracide. Les phénomènes sont d'autant plus simples que, contrairement à ce qui a été vu pour les sels acides et suracides des métaux alcalins,

le dicamphorate hémibarytique est fort stable à l'égard de l'eau; on a vu plus haut qu'il peut être, sans dédoublement, purifié par cristallisation dans ce dissolvant. Les conséquences de la faible solubilité du dicamphorate hémibarytique dominent ainsi tout l'ensemble des phénomènes.

Quant à la troisième section CD (eaux mères ayant déposé du camphorate neutre), elle est fort courte et s'abaisse verticalement pour atteindre le point correspondant à la solubilité du camphorate neutre de baryum.

La verticalité de la section CD montre que la solubilité du camphorate neutre ne change pas en présence de quantités d'acide camphorique s'élevant jusqu'à 0^g,4 pour 100^g d'eau mère.

Il résulte de cet ensemble de faits que, dès qu'une solution de camphorate neutre de baryum est additionnée de plus de 0^g,4 d'acide camphorique par 100^g, elle abandonne des cristaux de dicamphorate hémibarytique.

Comme pour les sels précédents, les données de la courbe permettent de fixer la composition d'une liqueur destinée à produire le sel suracide; les conditions sont particulièrement simples: toute solution contenant, pour 100^g, plus de 2^g,6 et moins de 40^g,2 de camphorate neutre donne du camphorate hémibarytique quand on y dissout plus de 0^g,4 d'acide camphorique; pour préparer le dicamphorate hémibarytique, on dissout les composants, acide et sel neutre (ou acide et baryte), dans les proportions qui constituent le sel suracide. Toutefois, ces indications n'ont qu'un intérêt théorique; la solubilité du dicamphorate hémibarytique est telle que ce sel se sépare de presque toutes les liqueurs quelque peu chargées de ses composants.

Ces circonstances particulières expliquent pourquoi le dicamphorate hémibarytique peut, sans décomposition, être repris par l'eau et recristallisé: le sel est moins

soluble que ses composants, acide et sel neutre. Elles indiquent en même temps la raison pour laquelle le sel suracide n'est pas dissocié par l'eau, ainsi que le sont les autres camphorates (acides et suracides) étudiés plus haut. Le dicamphorate hémibarytique, en sortant de la solution, échappe à la décomposition.

De l'étude des camphorates de baryum comme de celle des camphorates des bases alcalines, il ressort que le camphorate acide proprement dit ne présente aucune stabilité à l'égard de l'eau : le camphorate hémibarytique est tellement instable que, si quelques faits conduisent à envisager sa présence dans les solutions, il n'est apparu cristallisé dans aucune de nos expériences. Toujours, dans les circonstances susceptibles de lui donner naissance, il s'est dédoublé en camphorate neutre ou camphorate barytique, et dicamphorate hémibarytique, c'est-à-dire en camphorate neutre et acide camphorique.

F. — Camphorates *d* de strontium.

Les camphorates *d* de strontium n'ont guère été étudiés. Manning et Edwards (M) disent que le sel de strontium est cristallisable et plus facilement soluble que le sel de baryum. Ils répètent ainsi la seule indication fournie par Brandes (B) sur ce sujet.

Nous avons étudié le *camphorate neutre de strontium* et le *dicamphorate hémistrontianique*. Nous n'avons pas réussi à obtenir le sel acide proprement dit.

Les camphorates de strontium correspondent donc comme composition aux camphorates de baryum, avec lesquels ils présentent de grandes analogies.

I. CAMPHORATE *d* STRONTIANIQUE, $C^{10}H^{14}O^4Sr + 4H^2O$.

— Le *camphorate neutre de strontium* cristallise avec le

même nombre d'équivalents d'eau que le sel de baryum correspondant. Il se prépare comme le camphorate de baryum. On neutralise par l'hydroxyde de strontium l'acide camphorique *d* dissous à chaud, et l'on concentre la solution par évaporation. Le sel est très soluble, plus soluble à froid qu'à chaud, de telle sorte que les cristaux commencent à apparaître à la surface de la solution chaude soumise à l'évaporation et se redissolvent par refroidissement; pour avoir le sel cristallisé, il est nécessaire de pousser la concentration jusqu'à pellicule épaisse, puis de laisser refroidir.

Le sel se dépose dans une eau mère sirupeuse, sous forme de fines aiguilles transparentes, assez nettes. Il attire légèrement l'humidité de l'air. On le sépare en opérant comme il a été dit à propos du camphorate neutre de sodium (*Ann. de Chimie*, t. II, p. 10).

On obtient le même sel quand on pousse la concentration de la solution bouillante jusqu'à formation abondante d'aiguilles cristallines, puis qu'on sépare les cristaux de l'eau mère par essorage pratiqué vers 100°. Le sel, essoré et séché entre des doublés de papier-buvard, est identique avec celui qui a cristallisé à froid; comme celui-ci, il renferme 4^{mol} d'eau.

La solution du sel est neutre aux réactifs colorés.

ANALYSES. — Les analyses ont porté sur le sel *a*, déposé dans la solution du sel acide concentrée par évaporation à chaud; sur le sel *b*, déposé dans la solution neutre en ébullition, ainsi que sur le sel *c*, formé à chaud et essoré à froid.

1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Quatre échantillons de sel cristallisé (*a*, *b*, *c*, *c*) ont perdu à 100°, 19,44; 21,15; 21,7 et 21,5 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{11}O^1Sr + 4H^2O$: 20,13 d'eau pour 100.

2° *Dosage du strontium.* — Les échantillons de sel sec provenant des analyses précédentes ont donné, sous forme

de $\text{SO}^4 \text{Sr}$, 29,04; 30,54; 30,40 et 31,07 de Sr pour 100. Théorie, $\text{C}^{10} \text{H}^{14} \text{O}^4 \text{Sr}$: 30,66 de Sr pour 100.

Solubilité. — On a mesuré la solubilité à deux températures : 13°-14° et 98°-99°.

A 13°-14°, on a opéré comme pour le sel correspondant de baryum; deux échantillons d'eau mère, étant évaporés à 100°, ont donné 16,56 et 16,95 de sel sec pour 100 de solution, c'est-à-dire 19,80 et 20,4 de sel sec pour 100 d'eau.

La solubilité à 98°-99° a été déterminée différemment. Une solution saturée à froid ayant été maintenue pendant un temps prolongé dans un vase entouré d'eau en ébullition, des cristaux se sont séparés à une température de 98°. On a plongé dans la solution en équilibre une pipette dont l'orifice était garni d'un tampon de coton empêchant le passage des cristaux; la pipette avait été préalablement portée à la température de 98° par séjour prolongé dans un vase immergé dans le même bain-marie. Rapidement plongée dans le liquide, la pipette s'est spontanément garnie de solution limpide : on a fait passer cette dernière dans un vase taré qu'on a fermé aussitôt. Le liquide, pesé, évaporé et desséché à 100°, a donné 12,86 de sel sec pour 100 de solution, c'est-à-dire 14,75 de sel sec pour 100 d'eau.

Aussi bien à chaud qu'à froid, le camphorate neutre de strontium est donc moins soluble que les camphorates correspondants alcalins ou alcalino-terreux.

II. DICAMPHORATE d'HÉMISTRONTIANIQUE, $\text{C}^{10} \text{H}^{15} \text{O}^4 \frac{1}{2} \text{Sr}$, $\text{C}^{10} \text{H}^{16} \text{O}^4$. — Ce sel n'a pas été décrit antérieurement. On le nommera plus loin *tétracamphorate strontianique*.

Lorsqu'on laisse évaporer spontanément une solution contenant l'acide camphorique *d* et l'hydroxyde de strontium dans les proportions constituant le sel acide, les premiers cristaux déposés sont formés par le dicamphorate hémistrontianique, tandis que la liqueur se charge de sel neutre. Comme dans le cas du sel de baryum, le

dépôt du dicamphorate monométallique n'est pas précédé d'une séparation de cristaux d'acide camphorique *d*; cette séparation s'observe, au contraire, dans le cas du sel acide de tous les autres métaux dont nous avons examiné les camphorates acides.

Le dicamphorate hémistrontianique se prépare en laissant refroidir une solution bouillante, contenant de 2^g,85 à 16^g,40 de camphorate neutre de strontium et de 1^g,2 à 3^g,0 d'acide camphorique *d*. Il forme des aiguilles incolores, brillantes. Il n'est pas déliquescent. Nous n'avons pu l'obtenir en cristaux déterminables.

ANALYSES. — Les analyses ont porté sur des sels cristallisés par refroidissement de solutions de compositions variées (voir plus loin).

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Cinq échantillons de sel cristallisé ont perdu, à 70°, 4,16; 4,59; 4,43; 4,35 et 5,27 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Sr$, $C^{10}H^{16}O^1 + H^2O$: 3,90 d'eau pour 100. Les produits analysés contiennent 1^{mol} d'eau de cristallisation et retiennent un peu d'eau interposée.

2^o *Dosage du strontium.* — Les quatre échantillons de sel sec provenant des analyses précédentes ont donné, sous forme de SO^4Sr , 9,96; 9,70; 10,34 et 10,57 de Sr pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Sr$, $C^{10}H^{16}O^1$: 9,89 de Sr pour 100.

3^o *Dosage de l'acidité.* — Trois échantillons de sel sec ont été neutralisés par des quantités de $Sr(OH)^2$ correspondant à 68,3; 67,6 et 67,8 d'acide camphorique libre pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Sr$, $C^{10}H^{16}O^1$: 67,7 d'acide camphorique libre pour 100.

III. CONDITIONS DE FORMATION DES CAMPHORATES DE STRONTIUM. — Un certain nombre de déterminations ont été faites pour connaître les circonstances dans lesquelles les camphorates de strontium prennent nais-

sance. Elles ont été poursuivies en employant les méthodes mises en œuvre avec les sels des autres métaux. Leurs résultats, très voisins de ceux obtenus avec les composés du baryum, sont résumés dans les Tableaux ci-joints (voir p. 348).

La courbe suivante, (fig. 5) présente sous une autre

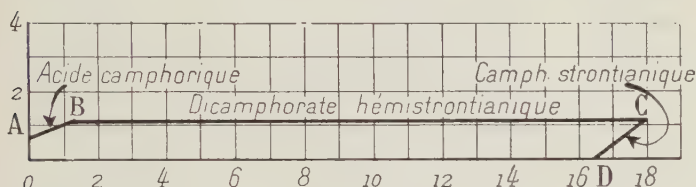


Fig. 5. — Conditions de formation des camphorates de strontium.

forme les valeurs ainsi fournies par l'étude des camphorates *d* de strontium. De même que les courbes établies pour les sels des autres métaux, elle donne la composition en poids (acide camphorique et camphorate neutre) de 100^e d'eau mère ayant déposé les cristaux d'acide camphorique, de dicamphorate hémistrontianique ou de camphorate neutre, à 13°-14°.

Comme il fallait s'y attendre, puisqu'il s'agit de combinaisons existant en même nombre et douées de propriétés analogues, cette courbe ressemble beaucoup à celle tracée plus haut pour les camphorates de baryum. La courbe de la strontiane est cependant plus courte à cause de la moindre solubilité du sel neutre; elle se compose de trois sections correspondant respectivement aux eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique, du dicamphorate hémibarytique ou du camphorate barytique.

La première section AB (eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique) est fort courte et nettement ascendante; elle traduit l'augmentation de la solubilité de l'acide camphorique, qui résulte de l'accroissement en sel neutre, vraisemblablement par formation d'un sel très

TABLEAU I. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DE L'ACIDE CAMPHORIQUE ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^o .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate strontianique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C.Sr.1...	16°-17°	Acide camphorique.....	1,25	0,0125	1,413	0,0099	97,337

TABLEAU II. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU DICAMPHORATE HÉMISTRONTIANIQUE ENTRE 16° ET 17°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^o s	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate strontianique.		Eau.
			Poids.	Équival	Poids.	Équival.	
C.Sr.2...	16°-17°	Dicamphorate hémistrontianique...	1,03	0,0103	1,7795	0,0124	97,20
C.Sr.3...	»	»	1,13	0,0113	6,525	0,0457	92,345
C.Sr.4...	»	»	1,20	0,0120	12,452	0,0872	86,348
C.Sr.5...	»	»	1,20	0,0120	17,99	0,1262	81,810

TABLEAU III. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE STRONTIANIQUE ENTRE 16° ET 17° ET ENTRE 98° ET 99°.

Poids et équivalents dans 100^s d'eau mère.

N ^o s	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate strontianique.		Eau.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C.Sr.6...	16°-17°	Camphorate strontianique.....	0,000	0,000	16,95	0,1187	83,05
C.Sr.7...	»	»	0,000	0,000	16,56	0,1169	83,44
C.Sr.8...	98°-99°	»	0,000	0,000	12,86	0,09006	87,14

suracide qui ne se sépare pas cristallisé. La ligne ascendante atteint ainsi le point B indiqué par une eau mère contenant, dans 100^g, 1^g,03 d'acide libre et 1^g,77 de camphorate strontianique.

La deuxième section BC de la courbe (eaux mères ayant déposé du dicamphorate hémistrontianique) occupe presque toute la longueur du tracé; elle est d'abord descendante sur une petite partie de son parcours, sans doute par diminution du sel très suracide dont il vient d'être parlé, ce sel très suracide disparaissant de la liqueur sous forme de dicamphorate hémistrontianique par l'addition du sel neutre. La ligne représentant la deuxième section s'infléchit presque aussitôt à partir d'un point indiqué par une teneur de l'eau mère atteignant 1^g,13 d'acide pour 6^g,525 de sel neutre; à partir de ce point le tracé est rectiligne et parallèle à l'axe des x , indiquant une teneur en acide camphorique à peu près constante et égale à 1^g,20, le sel neutre croissant régulièrement. C'est que, comme son analogue barytique, le dicamphorate hémistrontianique n'a qu'une très faible solubilité dans l'eau, et qu'il se sépare cristallisé dès que ses composants sont en présence : la teneur de l'eau mère en acide camphorique est ainsi limitée par la séparation de ce sel suracide. Il résulte de là que le dicamphorate hémibarytique est fort stable en présence de l'eau; il peut, sans décomposition, être purifié par recristallisation dans ce dissolvant.

La troisième section CD de la courbe (eaux mères ayant déposé du camphorate strontianique) est très courte; elle commence au point C qui correspond à 1^g,20 d'acide camphorique pour 18^g,0 de camphorate neutre; formant dès l'origine un rebroussement très accentué, elle atteint l'axe des x au point indiquant la solubilité du camphorate strontianique (16^g,6). La solubilité du sel neutre est donc augmentée par la présence de l'acide camphorique.

Les indications des courbes précédentes permettent de fixer la composition d'une liqueur destinée à fournir le dicamphorate hémistrontianique : toute solution contenant pour 100^g plus de 6^g,5 et moins de 18^g de camphorate neutre donne, par refroidissement, du dicamphorate hémistrontianique, quand on y dissout à chaud de l'acide camphorique; elle fournit régulièrement le même sel quand on y dissout les composants de celui-ci, soit acide et sel neutre, soit acide et strontiane, dans les proportions de 4 équivalents d'acide pour 1 équivalent de strontium.

L'ensemble un peu spécial des phénomènes fournis par les camphorates de strontium dépend, on le voit, de la très faible solubilité du dicamphorate hémistrontianique.

D'ailleurs, comme pour le baryum, on n'a pu constater l'existence du camphorate acide proprement dit. Dans toutes les circonstances où l'on a mis en présence les composants de ce sel, on n'a récolté que les produits de son dédoublement : le camphorate strontianique ou sel neutre, et le dicamphorate hémistrontianique, qui est un sel suracide.

G. — Camphorates d de calcium.

La plupart des auteurs qui se sont occupés des camphorates métalliques ont parlé des sels de calcium. Toutefois, les indications anciennes relatives à ces sels sont contradictoires; elles mentionnent certains sels dont les auteurs plus modernes n'ont pas observé la formation. C'est ainsi que nul autre observateur n'a parlé, après Bouillon-Lagrange, d'un sel neutre soluble dans 200 parties d'eau seulement.

Nous n'avons obtenu qu'un seul sel de calcium, le *camphorate calcique* ou *camphorate neutre*.

Dans un certain nombre d'expériences, nous avons essayé de préparer le sel acide dont Kemper a parlé (F),

non sans employer quelques expressions dubitatives; nous n'y sommes pas parvenus. Il y a plus : les faits que nous avons observés donnent à penser que les sels acides et suracides ne se forment pas dans les circonstances où prennent naissance les camphorates correspondants de beaucoup d'autres métaux. On reviendra sur ce point.

I. CAMPHORATE d'CALCIQUE, $C^{10}H^{14}O^4Ca$. — C'est le *camphorate neutre de calcium*.

Kemper, qui a, le plus récemment, repris l'étude de ce sel (F) (1862-1864), a préparé un camphorate calcique en croûtes cristallines, soluble dans 12 ou 15 parties d'eau froide; il lui a attribué la formule $C^{20}H^{14}Ca^2O^8 + 9HO$; la teneur trouvée en eau de cristallisation étant 15,4 pour 100, Kemper a recueilli vraisemblablement le sel à $4H^2O$ décrit plus loin.

Nous avons obtenu le camphorate neutre de calcium sous deux états d'hydratation : un sel à $7H^2O$ et un sel à $4H^2O$. On verra, en outre, que le camphorate calcique peut aussi être obtenu anhydre, mais dans des circonstances où il est toujours mélangé avec une certaine proportion d'acide camphorique libre (voir p. 353).

a. *Camphorate calcique à 7^{mol} d'eau*. — Lorsqu'on neutralise exactement une solution d'acide camphorique *d* par un lait de chaux, à la température du bain-marie, puis qu'on laisse évaporer le liquide spontanément, il se dépose peu à peu des cristaux prismatiques de camphorate calcique à 7^{mol} d'eau, $C^{10}H^{14}O^4Ca + 7H^2O$. Les mêmes cristaux prennent naissance, d'une manière générale, quand la cristallisation s'opère en solution aqueuse froide.

Le camphorate calcique à 7^{mol} d'eau, forme des cristaux prismatiques, transparents, atteignant parfois d'assez grandes dimensions. Ils sont un peu efflorescents à l'air. M. Wyruboff a bien voulu déterminer leurs formes (voir fig. 6) et leurs propriétés optiques.

« Cristaux tricliniques à faces peu réfléchissantes. Ils semblent appartenir à l'hémiédrie du système triclinique, car ils ne sont développés qu'à un bout; les faces

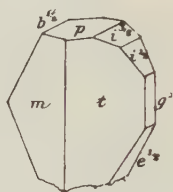


Fig. 6. — Camphorate calcique à $7\text{H}^2\text{O}$.

parallèles ou bien manquent, ou bien sont de nature différente.

» Faces observées: $p(001)$, $g^1(010)$, $m(1\bar{1}0)$, $t(110)$, $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1)$, $i^{\frac{1}{2}}(021)$, $i^{\frac{3}{2}}(023)$, $e^{\frac{1}{2}}(0\bar{2}1)$. Clivage $e^{\frac{1}{2}}$. »

0,608 : 1 : 0,8756.

$$\begin{aligned} h^1 g^1(100.010) &= 79.39'; & \alpha &= 80.13'. \\ p g^1(001.010) &= 85.2; & \beta &= 85.2. \\ p h^1(001.100) &= 97.51; & \gamma &= 97.6. \end{aligned}$$

Angles.	Calculés.	Mesurés.
$mg^1(1\bar{1}0.0\bar{1}0)$	»	*128.20 ⁰
$mt(1\bar{1}0.110)$	118° 40'	118.40
$pm(001.1\bar{1}0)$	»	*98.38
$pt(001.110)$	94.25	94.30
$b^{\frac{1}{2}}p(\bar{1}\bar{1}1.001)$	»	*119.8
$b^{\frac{1}{2}}g^1(\bar{1}\bar{1}1.0\bar{1}0)$	»	*113
$i^{\frac{1}{2}}p(021.001)$	115.37	115.41
$i^{\frac{3}{2}}p(023.001)$	148.15	148
$e^{\frac{1}{2}}p(0\bar{2}1.001)$	120.50	»
$e^{\frac{1}{2}}i^{\frac{1}{2}}(0\bar{2}1.021)$	56.28	56.32
$b^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}(\bar{1}\bar{1}1.0\bar{2}1)$	123.24	123.14

b. Camphorate calcique à 4^{mol} d'eau. — Lorsqu'on évapore, à la température du bain-marie, une solution aqueuse de camphorate calcique, il se sépare des cristaux opaques de camphorate calcique à 4^{mol} d'eau de cristallisation, $C^{10}H^{11}O^1Ca + 4H^2O$.

Les mêmes cristaux se forment d'ordinaire dans les cristallisations opérées au voisinage de 100°.

Le camphorate calcique à 4^{mol} d'eau constitue de petites aiguilles dépourvues de transparence, stables à l'air. Leur aspect est nettement différent de celui des cristaux à 7 H²O.

c. Camphorate calcique anhydre. — Dans certaines circonstances, il se dépose un mélange d'acide camphorique et de camphorate neutre, tous deux cristallisés; or, lorsque l'acide camphorique et le camphorate neutre cristallisent à chaud ainsi mélangés, ce n'est ni le camphorate à 7 H²O, ni le camphorate à 4 H²O qui se dépose, mais un camphorate calcique anhydre. Tandis qu'une solution chaude de camphorate neutre pur dépose le sel à 4 H²O, la même solution, chargée en outre d'une certaine proportion d'acide camphorique libre, abandonne des cristaux de camphorate calcique anhydre, mélangés, en proportions variables, à de l'acide camphorique en excès. Dans tous les cas, les cristaux ainsi déposés en liqueur acide ont été trouvés exempts d'eau de cristallisation.

Nous n'avons pas réussi à isoler le sel anhydre dans un état de pureté convenable pour une analyse régulière.

ANALYSES. — Les analyses ont porté sur des sels d'origines diverses : sel *a*, cristaux à 7 H²O de préparation ancienne; sel *b*, cristaux à 7 H²O de préparation récente; sel *c*, cristaux à 7 H²O obtenus par transformation du sel à 4 H²O; sel *e*, cristaux à 4 H²O de préparation ancienne; sels *f* et *g*, cristaux à 4 H²O de préparation récente.

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation :*

A. *Hydrate à 7^{mol} d'eau.* — Cinq échantillons (*a*, *a*, *b*, *c*, *a* recristallisé) ont perdu, à 100°, 33,6; 33,9; 34,1; 34,2 et 33,1 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Ca + 7H^2O$: 34,6 d'eau pour 100.

B. *Hydrate à 4^{mol} d'eau.* — Trois échantillons de sel cristallisé (*e*, *f*, *g*) ont perdu, à 100°, 24,8; 23,5 et 24,1 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Ca + 4H^2O$: 23,2 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du calcium.* — Trois échantillons de sel sec (*a*, *a* recristallisé, *f*) desséchés ont donné, sous forme de SO^4Ca , 15,55; 16,65 et 16,76 de Ca pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Ca$: 16,8 de Ca pour 100.

3^o *Acidité.* — Tous les sels précédents sont neutres, sauf *a* et *b*. La solution de ces derniers étant neutralisée par une quantité très faible de soude normale, *a* et *b* ne contiennent que des traces d'acide libre qui n'excèdent pas 6 millièmes.

Transformations réciproques des deux camphorates calciques hydratés. — Les expériences suivantes établissent que la forme stable à chaud est le sel à $4H^2O$, le sel à $7H^2O$ étant la forme stable à froid.

Quand on décante une eau mère chaude, ayant déposé à chaud des cristaux à $4H^2O$, et qu'on la laisse refroidir, il se sépare à froid des cristaux de sel à $7H^2O$ (sel *b*).

Lorsqu'au lieu de séparer à chaud les cristaux à $4H^2O$ on les laisse immergés dans leur eau mère et qu'on abandonne l'ensemble au refroidissement, un second fait s'ajoute au précédent : les cristaux à $4H^2O$ se changent lentement à froid en cristaux à $7H^2O$. Le second phénomène est facile à observer à cause de l'opacité des cristaux à $4H^2O$, qui contraste avec la transparence des cristaux à $7H^2O$. Après 2 jours de contact à froid, la poudre cristalline opaque des cristaux à $4H^2O$ a pris l'aspect

transparent du sel à 7^{mol} d'eau. Au bout de 15 jours, la transformation est complète (sel c).

Dans une semblable expérience, on a prélevé deux échantillons d'eau mère, l'un au bout de 2 jours, alors que la transformation était partielle (eau mère n° 1); l'autre au bout de 15 jours, la transformation étant complète (eau mère n° 2). Dans chacun des échantillons, on a dosé le sel dissous. Un échantillon de chaque eau mère (n°s 1 et 2) a fourni, à 100° , $9^{\text{g}},35$ et $7^{\text{g}},35$ de camphorate calcique sec pour 100^{cc} de solution, soit $10^{\text{g}},31$ et $7^{\text{g}},93$ de sel sec pour 100 d'eau. Dans une expérience semblable citée ailleurs, on a trouvé pareillement $7^{\text{g}},37$ de sel sec pour 100 d'eau mère complètement transformée.

Ces chiffres montrent que l'eau mère est de moins en moins chargée de sel à mesure que la transformation s'effectue. Le sel à $7\text{H}^2\text{O}$ est donc moins soluble à froid que le sel à $4\text{H}^2\text{O}$.

Quand on chauffe une eau mère ayant déposé à froid des cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$, et séparée de ces cristaux, elle ne donne pas de sel à $4\text{H}^2\text{O}$, sinon après concentration.

Les cristaux de camphorate calcique à $4\text{H}^2\text{O}$, déposés à chaud, se redissolvent rapidement lorsqu'on les laisse refroidir au contact de l'eau mère; la formation des cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$ ne commence que plus tardivement.

Enfin, lorsqu'on chauffe à 100° une eau mère tenant en suspension des cristaux de camphorate calcique à $7\text{H}^2\text{O}$, ceux-ci se transforment rapidement en cristaux à $4\text{H}^2\text{O}$; les cristaux transparents du premier sel deviennent opaques, par le fait de la transformation.

Solubilités des deux camphorates calciques hydratés. — Pour préciser les faits précédents, on a déterminé les solubilités des deux hydrates dans diverses conditions:

a. En premier lieu, on a mesuré la solubilité du camphorate calcique à $7\text{H}^2\text{O}$, à la température de 15° . Des eaux mères ayant déposé des cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$ ont été tenues

enfermées dans un flacon en présence de ces cristaux, à la température de 15° pendant 9 jours. On a fait alors un prélèvement d'eau mère au moyen d'une pipette portant un filtre de coton, puis on a évaporé la prise d'essai à 100° dans un cristalliseur taré. La solution a donné, par dessiccation à 100° , $7^{\text{g}},37$ de sel sec pour 100 de solution, ce qui correspond à $7,97$ de sel neutre pour 100 d'eau.

b. On a déterminé également la solubilité du sel à $4\text{H}^2\text{O}$ à une température voisine de 100° . On a chauffé de l'eau mère contenant les cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$ dans un tube large, baignant dans un bain-marie à 99° - 100° . Le tube était fermé par un bouchon à trois trous que traversaient un thermomètre, un agitateur ainsi qu'une pipette portant un filtre de coton et fermée par un bouchon de caoutchouc. Dans le bain-marie à l'ébullition, la température à l'intérieur du tube s'est maintenue à 99° - 100° . Au bout d'une heure, on a vu apparaître des cristaux opaques de camphorate à $4\text{H}^2\text{O}$; leur formation a été activée par l'agitation. La transformation s'est terminée après 2 heures environ; les cristaux brillants avaient disparu. On a enlevé alors le bouchon de caoutchouc fermant la pipette et celle-ci s'est remplie d'eau mère qu'on a laissé écouler dans un cristalliseur taré. Un échantillon de cette eau mère ayant été évaporé à 100° jusqu'à dessiccation a fourni $8,68$ de sel sec pour 100 de solution, soit $9,505$ de sel sec pour 100 d'eau.

c. La lenteur de transformation du sel à $4\text{H}^2\text{O}$ en sel à $7\text{H}^2\text{O}$ a permis de déterminer la solubilité à 15° des cristaux à $4\text{H}^2\text{O}$.

Opérant sur une eau mère ayant fourni des cristaux à $4\text{H}^2\text{O}$ et tenue soigneusement à l'abri des cristaux à $7\text{H}^2\text{O}$, on la laisse refroidir jusqu'à 15° , en vase fermé, en présence du sel à $4\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier se redissout partiellement. On agite de temps en temps et, après que les

cristaux ont cessé de diminuer, on fait un prélèvement d'eau mère à 15°, dont on évapore le produit prélevé à 100°. Un échantillon de cette eau mère, évaporé à siccité à 100°, a fourni 12,21 de camphorate calcique sec pour 100 de solution, soit 13,908 de sel sec pour 100 d'eau.

II. CONDITIONS D'ÉQUILIBRE D'UNE SOLUTION CONTENANT A LA FOIS DU CAMPHORATE CALCIQUE ET DE L'ACIDE CAMPHORIQUE *d.* — Ces conditions sont assez spéciales; elles ne présentent d'analogies qu'avec celles relatives au camphorate de magnésium, dont il sera parlé plus loin. Cela résulte de l'absence de formation de sels acides de calcium, dans les conditions que nous avons adoptées.

D'ailleurs, leur détermination présente quelques difficultés particulières, à cause de l'existence des deux hydrates du sel neutre. On ne peut, par exemple, préparer à chaud, comme nous l'avons fait lorsqu'il s'est agi des sels précédemment étudiés, des solutions qu'on laisse ensuite refroidir. En certains cas, il se précipiterait, dans ces conditions, un sel de calcium moins soluble à chaud qu'à froid, et dont la transformation en sel stable, à froid, exigerait souvent un temps considérable.

Ces raisons nous ont empêché de faire état, dans les relevés qui suivent, d'expériences dans lesquelles la cristallisation avait commencé à chaud. Ces expériences pratiquées à chaud ont néanmoins permis de connaître un fait que nous avons signalé plus haut : l'existence probable du camphorate neutre anhydre.

Pour déterminer les conditions d'équilibre entre le camphorate neutre et l'acide libre, on est donc parti, soit de solutions formées sans laisser à froid de résidu solide, soit d'eaux mères décantées des cristaux qu'elles ont déposés. Dans les deux cas, les liqueurs ont été éva-

porées à l'air libre, une cristallisation s'est produite, et finalement, après un contact prolongé à 15°, l'équilibre s'est trouvé établi dans le système lorsqu'on en a commencé l'étude analytique.

La nature des cristaux a été reconnue par les méthodes analytiques ordinaires. Quant aux eaux mères, on en a pesé une prise d'essai, on l'a neutralisée exactement par la potasse titrée, ce qui a donné le poids de l'acide camphorique libre; on a évaporé à sec le liquide à 100°, et pesé le résidu : si l'on retire du poids trouvé le poids du camphorate dipotassique formé par la neutralisation, le reste est le poids de camphorate calcique existant dans la prise d'essai.

Le Tableau suivant (voir p. 359) donne la composition des eaux mères provenant de chaque expérience, et indique la nature des cristaux que ces eaux mères ont fourni.

Dans le tracé ci-dessous (fig. 7) les mêmes faits sont rap-

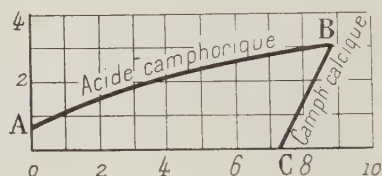


Fig. 7. — Conditions de formation du camphorate de calcium.

portés aux poids de camphorate calcique et d'acide camphorique d contenus dans 100^e d'eau mère à 15°.

Ainsi que les faits qu'elle représente, cette courbe est beaucoup plus simple que celles tracées pour les camphorates métalliques examinés antérieurement. Pour le calcium, en effet, on n'a jamais constaté la séparation d'un sel acide ou suracide. Le tracé se compose de deux lignes presque droites, au moins dans leur plus grande longueur, et marquant entre elles un rebroussement fortement accentué.

TABEAU I.

COMPOSITION DES EAUX MÈRES CHARGÉES DE CAMPHORATE CALCIQUE ET D'ACIDE CAMPHORIQUE, AVANT DÉPOSÉ A 15° DE L'ACIDE CAMPHORIQUE, DU CAMPHORATE CALCIQUE OU UN MÉLANGE DES DEUX CORPS.

Poids et équivalents dans 100^g d'eau mère.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux.	Acide camphorique.		Camphorate neutre.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
C. Ca. 1..	15°	Acide camphorique	1,35	0,0135	1,23	0,0103	97,42
C. Ca. 2..	»	»	1,57	0,0157	1,97	0,0165	96,46
C. Ca. 3..	»	»	1,71	0,0171	2,55	0,0215	96,14
C. Ca. 4..	»	»	2,18	0,0218	4,34	0,0365	93,48
C. Ca. 5..	»	»	2,53	0,0253	4,73	0,0397	92,94
C. Ca. 6..	»	»	2,90	0,0290	7,75	0,0651	89,35
C. Ca. 7..	»	Camphor. mélangé à 31 p. 100 d'ac. camph.	2,99	0,0299	8,70	0,0732	88,31
C. Ca. 8..	»	» 18 p. 100 »	3,00	0,0300	8,66	0,0727	88,34
C. Ca. 9..	»	» 16,2 p. 100 »	3,08	0,0308	8,87	0,0745	88,05
C. Ca. 10..	»	Camphorate calcique	3,07	0,0307	8,59	0,0730	88,34
C. Ca. 11..	»	»	1,50	0,0150	7,94	0,0667	90,56
C. Ca. 12..	»	»	0,00	0,0000	7,37	0,0620	92,63

La première partie AB correspond à des solutions ayant déposé de l'acide camphorique, la seconde BC se rapportant aux solutions ayant déposé du camphorate calcique. Les deux tracés entrent directement en contact au point B.

Le point A indique la solubilité de l'acide camphorique *d* dans l'eau pure, le point C représentant celle du camphorate calcique à $7\text{H}_2\text{O}$ dans le même dissolvant.

Au sujet des points intermédiaires entre A et B, on remarquera que l'acide camphorique s'accroît dans l'eau mère en même temps qu'augmente la proportion de camphorate neutre. Cela donne à penser qu'un sel acide soluble se forme progressivement au sein des solutions; pour des raisons de solubilité, vraisemblablement, un tel sel n'a jamais été éliminé du système sous forme de cristaux.

D'ailleurs l'accumulation des composants d'un sel acide dans l'eau mère expliquerait une différence très caractérisée qu'on remarque entre les allures des courbes données par les sels du calcium et celles fournies de même par les autres métaux, le magnésium excepté : les premières s'écartent beaucoup plus de l'axe des x ; les secondes, qui correspondent à des eaux mères ayant éliminé progressivement des sels acides, restant au voisinage de cet axe. La section BC montre que les poids de camphorate neutre retenus dans les solutions diminuent à mesure que les quantités d'acide dissous s'affaiblissent; l'hypothèse de la formation d'un sel acide restant dissous dans la liqueur semble également applicable ici. La même hypothèse expliquerait pourquoi en BC, comme en AB, les tracés du sel de calcium s'écartent plus de l'axe des x que celles des autres métaux, le magnésium excepté.

Au point B, contact des deux branches des courbes, correspondent des phénomènes qu'il est bon de signaler.

Ce point est donné par une eau mère contenant 8^g,7 de camphorate (0^{éq},073) et 3^g,0 d'acide libre (0^{éq},03) pour 100^g d'eau mère. En aucun cas les eaux mères de cette composition ne proviennent d'une cristallisation de sel acide; elles contiennent cependant encore, dans 100^g, les composants de 6^g,57 de camphorate acide avec un excès de 5^g,13 de camphorate neutre. A ce point B, les eaux mères ont fourni des cristaux mélangés d'acide camphorique et de camphorate neutre. De tels mélanges de cristaux peuvent être formés en proportions diverses; ils ont pour origine, en effet, des solutions contenant des doses quelque peu variées de composants, mais laissant, après dépôt de mélanges cristallisés variés eux-mêmes, des eaux mères de composition identique. C'est ainsi que, par le dépôt de mélanges à 16,2, à 18,0 et même à 31,0 d'acide camphorique pour 100, on a obtenu des eaux mères pratiquement identiques (*voir* Tableau, p. 359).

Ces variations dans les proportions du mélange cristallisé dépendent de la composition de la solution initiale soumise à l'évaporation. Concentrées, celles de ces solutions qui ont des compositions voisines du point B, commencent par déposer, suivant le cas, soit de l'acide camphorique pur, soit du camphorate calcique pur, mais elles arrivent bien vite à avoir la composition représentée par B; à partir de ce moment, elles déposent le mélange des deux corps en proportions constantes. La composition de l'ensemble du mélange cristallisé recueilli varie donc avec la nature des cristaux qui se déposent au début.

L'étude des camphorates du calcium, comme celle des camphorates des autres métaux, montre l'instabilité marquée des camphorates acides : tous les arrangements acides, que l'on compose avec l'acide camphorique *d* et la chaux, se résolvent par cristallisation en acide camphorique libre et sel neutre.

H. — Camphorates *d* de magnésium.

Les études antérieures ont porté sur le camphorate neutre à divers degrés d'hydratation. Elles sont dues à Bouillon-Lagrange (A), à Brandes (B) et surtout à Kemper (F). Ce dernier, dont le travail est le plus récent (1862), a décrit le sel neutre à divers états d'hydratation; il a fait, en outre, plusieurs observations qui lui ont permis de reconnaître que le sel neutre cristallise parfois dans des liqueurs acides. Ses tentatives pour obtenir le sel acide ont été vaines.

Nous avons trouvé que la combinaison de l'acide camphorique avec le magnésium est fort analogue à celle donnée par le même acide avec le calcium. Comme avec ce dernier métal, nous avons obtenu seulement le camphorate neutre et pas de sel acide.

I. CAMPHORATE *d* MAGNÉSIQUE, $C^{10}H^{14}O^1Mg$. — C'est le *camphorate d neutre de magnésium*. Il a été obtenu par Kemper sous trois états d'hydratation : à $15H^2O$, à $24H^2O$ et à $27H^2O$; mais les conditions de formation de ces hydrates n'ont pas été précisées.

Nous avons observé que le sel se sépare de ses solutions sous deux états d'hydratation seulement : à $14H^2O$ et à $5H^2O$. De plus, un hydrate à $7H^2O$ résulte de l'efflorescence à l'air du sel à $14H^2O$.

On obtient le camphorate magnésique en neutralisant exactement par une bouillie d'hydroxyde de magnésium une solution chaude d'acide camphorique. En concentrant le liquide par évaporation à la température normale, il se dépose bientôt des cristaux aiguillés de camphorate à $14H^2O$. En évaporant la même solution à chaud, il se sépare des cristaux opaques, constitués par un sel à $5H^2O$.

Par concentration, à la température ordinaire, d'une solution contenant l'acide camphorique *d* et la magnésie

dans les proportions qui constituent le camphorate acide normal, il se dépose des cristaux d'acide camphorique *d*, puis un mélange cristallin d'acide camphorique et de camphorate neutre; finalement la liqueur est une solution de camphorate neutre de magnésium retenant seulement une très faible proportion d'acide camphorique libre.

Le sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$ constitue de longues aiguilles brillantes, souvent groupées en masses sphériques. Il s'effleurit à l'air avec une grande rapidité. On verra plus loin que, pour cette raison, les analyses comportent une certaine erreur sur l'eau de cristallisation. On s'aperçoit déjà de la perte de cette eau pendant la durée d'une pesée en vase ouvert.

Le sel à $5 \text{ H}^2\text{O}$, déposé à chaud, est une poudre cristalline opaque.

Le sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$, déposé à froid, étant exposé à l'action de l'air humide du laboratoire, se change en un sel à $7 \text{ H}^2\text{O}$. Un échantillon a été exposé à l'air libre, à 15° environ; après 16 jours, l'eau a cessé de se volatiliser, et le poids est devenu constant; la perte d'eau avait été, au total, de 22,7 pour 100; cela correspond à la formation d'un hydrate à $7 \text{ H}^2\text{O}$. La même prise d'essai, ayant été maintenue ensuite à 100° , s'est desséchée complètement en perdant 35,1 d'eau pour 100 du sel effleuri à l'air. Théorie, sel à $7 \text{ H}^2\text{O}$: 36,1 d'eau pour 100.

Ces faits sont confirmés par l'observation suivante : le sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$, déjà quelque peu effleuri, étant exposé dans une atmosphère sèche à la température ordinaire, a pris un poids constant à partir du troisième jour; il avait alors perdu 50,2 d'eau pour 100. Théorie, perte de $14 \text{ H}^2\text{O}$: 53,1 d'eau pour 100.

Le même échantillon de sel sec, ayant été exposé dans une atmosphère saturée d'eau, s'est hydraté et transformé en sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$, par fixation de 52,4 d'eau pour 100 de sel hydraté. Théorie, gain de $14 \text{ H}^2\text{O}$: 53,1 pour 100.

En résumé, le sel cristallise à froid avec $14 \text{ H}^2\text{O}$. Dans l'atmosphère du laboratoire, chargée d'humidité, il s'effleurit et se transforme en sel à $7 \text{ H}^2\text{O}$. Le sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$ et le sel à $7 \text{ H}^2\text{O}$, exposés dans une atmosphère desséchée, deviennent anhydres. Le sel anhydre, placé à la température ordinaire, en présence d'une atmosphère saturée d'eau, devient sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation* :

A. *Sel à $14 \text{ H}^2\text{O}$* . — Le sel obtenu à froid, s'effleurissant très vite à l'air, les résultats analytiques varient avec les conditions dans lesquelles le sel analysé a été préalablement placé. Cinq échantillons de sel cristallisé (*a*, essoré et séché au papier; *b* et *c*, légèrement effleuris; *d* et *e*, séchés au papier pendant plusieurs jours) ont perdu, à 100° : 52,4; 49,0; 50,8; 48,8 et 45,9 d'eau pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 \text{Mg} + 14 \text{ H}^2\text{O}$: 53,1 d'eau pour 100.

B. *Sel à $5 \text{ H}^2\text{O}$* . — Les résultats présentent quelque incertitude à cause de la difficulté qu'on éprouve à séparer le sel cristallisé de l'eau mère sirupeuse qui le souille. Pendant la dessiccation cette eau mère abandonne du sel qui, cristallisant à froid, c'est-à-dire avec plus d'eau, change un peu la composition de la prise d'essai. Le sel cristallisé à chaud a été essoré à chaud, à la trompe, puis séché rapidement entre des doubles de papier buvard.

Deux échantillons de ce sel ont perdu, à 100° , 30,75 et 30,1 d'eau pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 \text{Mg} + 5 \text{ H}^2\text{O}$: 28,8 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du magnésium*. — Deux échantillons de sel sec provenant du camphorate neutre à $14 \text{ H}^2\text{O}$ ont donné, sous forme de $\text{SO}^4 \text{Mg}$, 11,01 et 10,72 de Mg pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 \text{Mg}$: 10,81 de Mg pour 100.

II. CONDITIONS D'ÉQUILIBRE D'UNE SOLUTION CONTENANT A LA FOIS DU CAMPHORATE NEUTRE DE MAGNÉSIUM ET DE L'ACIDE CAMPHORIQUE. — Le magnésium formant

avec l'acide camphorique une seule combinaison, le camphorate neutre, les conditions d'équilibre auxquelles donne lieu une solution contenant à la fois le sel neutre de magnésium et l'acide camphorique, se rapprochent beaucoup de celles citées plus haut pour le cas du calcium.

Les méthodes employées pour déterminer ces conditions sont semblables à celles adoptées pour le camphorate calcique.

Les Tableaux suivants (voir p. 366) indiquent la composition des eaux mères en la rapprochant de la nature des cristaux que ces eaux mères ont fournis.

Ces résultats ont tous été obtenus à la température de 15°. On les a représentés par la courbe suivante (fig. 8)

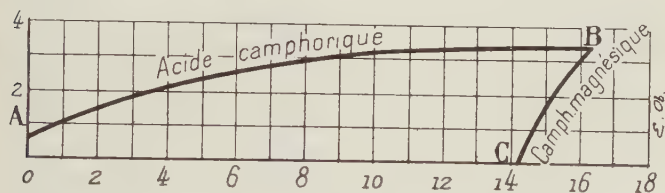


Fig. 8. — Conditions de formation du camphorate de magnésium.

qui est rapportée aux poids de camphorate magnésique (abscisse) et d'acide camphorique (ordonnée) contenus dans 100^g d'eau mère.

Le tracé se compose de deux lignes légèrement incurvées, formant entre elles un rebroussement accentué. Il est très analogue à celui donné plus haut pour le camphorate de calcium, les sels acides et suracides n'ayant à y figurer ni dans l'un ni dans l'autre cas.

La première partie de la courbe AB (eaux mères ayant déposé de l'acide camphorique) commence au point A, indiqué par la solubilité de l'acide camphorique dans l'eau pure. Les points intermédiaires entre A et B montrent que l'acide camphorique retenu en dissolution s'accroît en même temps qu'augmente la proportion du campho-

TABLEAU I. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DE L'ACIDE CAMPHORIQUE.
Poids et équivalents dans 100^e d'eau mère à 15°.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux déposés.	Ac. camphorique.		Camphorate magnésique.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
Sol. III.....	13,5	Acide camphorique	0,622	0,00622	0,00	0,00	99,378
59.....	15	»	1,20	0,0120	1,29	0,0116	97,51
60.....	»	»	1,98	0,0198	3,53	0,0318	95,59
61.....	»	»	2,36	0,0236	5,66	0,0509	92,08
62.....	»	»	2,85	0,0285	8,19	0,0730	89,06
63.....	»	»	3,16	0,0316	10,30	0,0928	86,54

TABLEAU II. — SOLUTIONS AYANT DÉPOSÉ DU CAMPHORATE d' MAGNÉSIQUE.
Poids et équivalents dans 100^e d'eau mère à 15°.

N ^{os} .	T.	Nature des cristaux déposés.	Ac. camphorique.		Camphorate magnésique.		Eau. Poids.
			Poids.	Équival.	Poids.	Équival.	
78.....	15	Mélange à 32 p. 100 d'acide	3,42	0,0342	16,33	0,147	80,25
79.....	»	» 15 »	3,62	0,0362	16,61	0,149	79,77
80.....	»	Sel neutre (légèrement acide)	3,60	0,0360	16,70	0,150	79,70
81.....	»	Sel neutre à 14 H ² O	1,91	0,0191	15,10	0,136	82,99
82.....	»	»	0,000	0,000	14,30	0,128	85,70
52bis.....	»	»	0,000	0,000	14,21	0,127	85,79

rate neutre. Il semble donc qu'un sel acide se forme au sein des liquides et augmente la solubilité apparente des composants; toutefois, un tel sel n'a jamais pu être isolé, ses conditions de solubilité ne permettant pas son élimination du système sous forme de cristaux. La même hypothèse de l'existence d'un sel acide dans la liqueur expliquerait également pourquoi la branche AB s'écarte beaucoup de l'axe des x , alors que les tracés qui correspondent à des eaux mères ayant éliminé des sels acides restent voisins de cet axe.

La branche BC de la courbe (eaux mères ayant déposé du camphorate neutre cristallisé) se rapproche rapidement de l'axe des x pour aboutir au point C qui représente la solubilité du sel neutre dans l'eau. Son tracé montre que la solubilité du camphorate neutre augmente de C en B, à mesure que les quantités d'acide retenues en dissolution dans l'eau mère augmentent elles-mêmes; cela s'expliquerait par la même hypothèse donnée plus haut pour des faits semblables observés entre A et B : la solubilité du sel acide dissous s'ajouterait à celle des composants.

Au point B, contact des deux branches de la courbe, on a observé, comme pour le calcium, et dans des conditions analogues, le dépôt de cristaux mélangés d'acide camphorique et de camphorate neutre de magnésium. Les phénomènes donnés par le magnésium et l'acide camphorique sont donc tout à fait semblables à ceux fournis par le camphorate de calcium et l'acide camphorique.

Dans le cas du magnésium, comme dans celui du calcium, l'instabilité des camphorates acides est particulièrement marquée: le sel acide proprement dit n'a jamais été obtenu en cristaux; dans toutes les circonstances où, d'après la règle ordinaire, il pourrait prendre naissance, on recueille à sa place les produits de son dédoublement: l'acide camphorique et le sel neutre.

I. — Camphorates de manganèse.

Nous avons obtenu deux combinaisons de l'acide camphorique *d* avec le manganèse : le *camphorate manganique* ou sel neutre et le *tricamphorate manganique*. Ce dernier présente une composition un peu spéciale, sans analogue parmi les composés précédemment étudiés.

I. CAMPHORATE MANGANIQUE. $C^{10}H^{11}O^4Mn$. — Ce sel a été préparé par Brandes (B). Manning et Edwards (M), plus récemment, ont constaté qu'il est plus soluble à froid qu'à chaud.

Le *camphorate neutre de manganèse* se présente sous deux états d'hydratation : à 1^{mol} d'eau et à 2^{mol} d'eau. Le premier de ces composés se dépose dans les solutions chaudes, le second se séparant dans les solutions froides.

La solution de camphorate neutre de manganèse s'obtient par l'action de l'acide camphorique, dissous dans l'eau bouillante, sur un excès de carbonate de manganèse. Lorsque la dissolution cesse de se produire, on filtre.

Quand une semblable solution est concentrée à l'ébullition, il se forme un précipité blanc, légèrement teinté de chamois. Ce précipité se redissout par refroidissement. Si, au contraire, on continue l'ébullition, il augmente de quantité. On recueille le sel sur un appareil à filtration chaude, et on le sèche au papier buvard. La poudre microcristalline obtenue ainsi est formée de camphorate neutre à 1^{mol} d'eau.

Quand on évapore à la température ordinaire une solution, préparée comme il a été dit plus haut, il se dépose de fins cristaux aiguillés, de la même couleur que les précédents, mais de teinte plus claire. On les recueille par essorage et on les sèche entre des doubles de papier buvard. Ils constituent le sel à 2^{mol} d'eau.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation* :

A. *Sel à 1^{mol} d'eau*. — Deux échantillons de sel cristallisé ont perdu, à 100°, 7,15 et 6,89 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4 Mn + H^2O$: 6,64 d'eau pour 100.

B. *Sel à 2^{mol} d'eau*. — Deux échantillons, séchés à 100°, ont perdu 11,70 et 11,83 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4 Mn + 2 H^2O$: 12,45 d'eau pour 100.

2^o *Dosage du manganèse*. — Quatre échantillons de sel sec ont donné, sous forme de Mn^3O^4 : 21,80; 21,70; 21,81 et 21,80 de Mn pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4 Mn$: 21,73 de Mn pour 100.

II. TRICAMPHORATE MANGANIQUE, $C^{10}H^{14}O^4 Mn$, $2C^{10}H^{16}O^4 + 4H^2O$. — Ce sel correspond à la combinaison de 1^{mol} de sel neutre avec 2^{mol} d'acide camphorique ; nous n'avons eu à relever l'existence d'aucun autre composé de cette forme.

Quand on évapore, à la température ordinaire, une solution contenant l'acide camphorique et le manganèse dans les proportions qui forment le sel acide, on recueille d'abord des cristaux d'acide camphorique. L'évaporation étant poussée plus loin, l'acide camphorique cesse de se séparer, et l'on voit apparaître des cristaux nacrés, blancs, groupés sous forme de houppes, qui constituent le tricamphorate manganique à 4^{mol} d'eau. En continuant l'évaporation, on récolte encore le même composé à plusieurs reprises ; l'eau mère est finalement chargée presque exclusivement de camphorate neutre.

Le sel à 4 H^2O est plus soluble à froid qu'à chaud ; il se sépare lorsqu'on chauffe la solution à l'étuve.

Le sel suracide est dédoublé par l'eau en acide libre et sel neutre.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation*. — Trois échantillons de sel cristallisé, séchés à 70°, ont perdu 10,3 ; 10,5 et 10,2 d'eau pour 100. Théorie,

$C^{10}H^{14}O^1Mn, 2C^{10}H^{16}O^4 + 4H^2O : 9,93$ d'eau pour 100.

2^o *Dosage du manganèse.* — Trois échantillons de sel sec ont donné, sous forme de Mn^3O^4 : 8,8; 8,7 et 6,2 de Mn pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^1Mn, 2C^{10}H^{16}O^4 : 8,4$ de Mn pour 100.

J. — Camphorates de cobalt.

Nous avons obtenu le camphorate neutre de cobalt et le camphorate acide.

I. CAMPHORATE COBALTIQUE, $C^{10}H^{14}O^4Co$. — Le *camphorate neutre de cobalt* a été observé sous deux états : le *sel neutre rose* qui est hydraté, et le *sel neutre bleu* qui est anhydre.

La solution fournissant ces deux sels a été préparée en mettant en contact l'acide camphorique avec le carbonate de cobalt pris en léger excès sur la quantité équivalente. Si l'on opère à froid, le carbonate de cobalt se dissout lentement en donnant une liqueur rose que l'on filtre. Si l'on opère à l'ébullition, une partie du camphorate de cobalt formé se déshydrate et se précipite sous forme de sel bleu, mais, par contact avec la solution refroidie, le sel bleu disparaît en se changeant en sel rose soluble.

Camphorate neutre de cobalt hydraté. — En laissant évaporer à froid une solution rose de camphorate neutre obtenue comme il vient d'être dit, la liqueur abandonne, lorsqu'elle est devenue sirupeuse, le sel neutre hydraté, sous forme de cristaux roses.

Toutefois, comme ce sel perd facilement une partie de son eau de cristallisation, dès la température ordinaire, pour se changer en sel bleu, il est bon d'opérer dans une atmosphère incomplètement desséchée. Dans le vide sec, la transformation en sel bleu est particulièrement

rapide. Les bords de la cristallisation étant ainsi presque toujours bleus, il importe de les écarter avant de recueillir le sel destiné à l'analyse.

Le sel rose prend aussi naissance, comme on l'a vu plus haut, par contact du sel anhydre bleu avec l'eau froide. Il constitue de très fines aiguilles roses, à 7^{mol} d'eau. Il est altérable à l'air par perte d'eau, en formant le sel bleu. Sa solution aqueuse, portée à l'ébullition, devient bleue par précipitation de sel anhydre; en même temps le liquide se décolore.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Deux échantillons de sel rose, séchés au papier buvard, ont perdu, à 100°, 33,4 et 32,9 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Co + 7H^2O : 32,9$ d'eau pour 100. La facilité avec laquelle le camphorate de cobalt rose perd son eau de cristallisation laisse subsister quelques incertitudes dans les résultats.

2^o *Dosage du cobalt.* — Les dosages du cobalt dans le sel sec seront donnés plus loin à propos du sel anhydre.

Camphorate neutre de cobalt anhydre. — Le sel neutre anhydre s'obtient aisément par ébullition d'une solution contenant l'acide camphorique et le cobalt dans les proportions du sel neutre. A la température de 100°, le sel hydraté devient anhydre et une poudre cristalline bleue se précipite.

Une solution contenant pour 300^{cm} d'eau, 50^g d'acide camphorique et 14^g de CO^3Co , donne, après contact prolongé à chaud ou à froid, mais se terminant à froid, une solution rose de camphorate neutre que l'on filtre. Porté à l'ébullition, ce liquide se charge de gros flocons bleus, tenus en suspension dans un liquide dont la teinte rose pâlit de plus en plus. On recueille le sel anhydre bleu par essorage pratiqué à 100°, puis on le sèche entre des doubles de papier buvard. Le produit constitue de très fines aiguilles bleu foncé.

Le même sel prend naissance quand le sel rose hydraté est desséché à 100°.

ANALYSES. — 1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Deux échantillons de sel bleu, séchés entre des papiers, ont perdu, à 100°, 0,26 et 1,30 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Co + H^2O$: 6,5 d'eau pour 100. Le sel est donc anhydre.

2° *Dosage du cobalt.* — Deux échantillons de sel bleu sec ont donné, sous forme de SO^4Co , 22,4 et 22,3 de Co pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Co$: 22,3 de cobalt pour 100.

Au cours de ces recherches, nous avons eu l'occasion d'observer que le sel rose peut perdre son eau de cristallisation et devenir anhydre sans prendre la couleur bleue. Il présente alors une teinte rose foncé tirant sur le violet. Il résulte de là que la déshydratation du sel rose ne suffit pas pour le changer en sel bleu. Mais ceci intéresse un ordre de faits différents de ceux traités ici.

II. CAMPHORATE d'HEMICOBALTIQUE, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Co$. — Le camphorate acide de cobalt a été obtenu sous deux états : cristallisé avec 2^{mol} d'eau ou anhydre.

SELS ROSES. — Lorsqu'on soumet à l'évaporation, à froid, une solution contenant l'acide camphorique et le cobalt dans les proportions du sel acide, les premiers cristaux qui apparaissent sont formés d'acide camphorique; celui-ci est reconnaissable à sa forme; il est incolore et ne donne pas de résidu à l'incinération. Si l'on poursuit l'évaporation de l'eau mère séparée de l'acide camphorique, elle dépose des cristaux roses très fins, formés de camphorate acide de cobalt, à 2^{mol} d'eau. Ce sel se sépare d'une eau mère chargée de camphorate neutre. Quand on abandonne les mêmes cristaux à l'air libre, ils ont, après plusieurs jours, perdu leur eau de cristallisation, et sont devenus anhydres. Le camphorate

acide de cobalt anhydre est d'un rose plus foncé, tirant sur le violet.

ANALYSES. — 1^o *Dosage de l'eau de cristallisation dans le sel hydraté.* — Deux échantillons de sel rose, hydraté et cristallisé, séchés rapidement au papier, ont perdu 13,9 et 13,8 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Co + 2H^2O$: 13,7 d'eau pour 100.

Un échantillon de cristaux préalablement exposés à l'air libre pendant 5 jours, a perdu 0,7 d'eau pour 100. Le sel est donc devenu anhydre.

2^o *Dosage du cobalt dans le sel hydraté.* — L'instabilité du sel hydraté a conduit à doser directement le métal sur le sel cristallisé. Un échantillon de sel cristallisé a fourni, sous forme de SO^4Co , 11,3 de Co pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Co + 2H^2O$: 11,1 de Co pour 100.

3^o *Dosage du cobalt dans le sel sec.* — Un échantillon de sel sec a donné, sous forme de SO^4Co , 13,1 de Co pour 100. Théorie, $C^{10}H^{15}O^{\frac{1}{2}}Co$: 12,8 de Co pour 100.

Décomposition par l'eau du sel rose. — Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution contenant l'acide camphorique et le cobalt dans les proportions du sel acide, on ne tarde pas à voir apparaître dans le liquide fort acide des flocons bleus de camphorate neutre de cobalt anhydre. Ces flocons recueillis à l'ébullition, essorés et séchés entre des papiers buvards, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

1^o *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Un échantillon de ce sel bleu a perdu, à 100°, 1,5 d'eau pour 100. Le sel est donc anhydre.

2^o *Dosage du cobalt.* — Un échantillon de sel sec a donné sous forme de SO^4Co , 22,6 de Co pour 100. Théorie, $C^{10}H^{14}O^4Co$: 22,8 de Co pour 100.

Ce fait est à noter parce qu'il établit, une fois de plus, et sous une forme particulière, l'existence de sel neutre au sein d'une solution chargée de sel acide. Il est d'ailleurs

conforme à l'observation rapportée plus haut, d'après laquelle une solution aqueuse de sel acide, en se concentrant à froid, dépose de l'acide camphorique cristallisé et se charge progressivement de sel neutre. Les camphorates acides de cobalt, c'est-à-dire les camphorates acides d'un métal proprement dit, se conduisent donc comme ceux des métaux des autres sections; ils sont dédoublables par l'eau en acide camphorique et camphorate neutre. Ils sont donc comparables, dans leur constitution, aux sels acides des acides monobasiques.

K. — Camphorates *d* de pipéridine.

Dans le but de comparer aux camphorates métalliques un sel d'alcali organique, nous avons recherché une base dont les camphorates *d* cristallisent nettement; nous l'avons rencontrée dans la pipéridine.

Nous avons préparé le camphorate dipipéridinique ou camphorate neutre et le camphorate monopipéridinique ou camphorate acide.

La pipéridine étant volatile et facilement entraînée par la vapeur d'eau, les remarques faites à propos des camphorates d'ammonium sont applicables à ses combinaisons avec l'acide camphorique. En conséquence, les expériences ont été effectuées en suivant les procédés appliqués aux sels ammoniacaux. On opérait dans des atmosphères limitées, desséchées par la potasse solide.

I. CAMPHORATE DIPIPÉRIDINIQUE, $C^{10}H^{16}O^4(C^5H^{11}Az^2)$.
— *Le camphorate neutre de pipéridine* a été obtenu en évaporant à froid, dans une atmosphère limitée, desséchée par la potasse solide, une solution d'acide camphorique rendue alcaline par la pipéridine.

Il se forme également quand on évapore, dans les mêmes conditions, une solution contenant l'acide campho-

rique et la pipéridine dans les proportions du sel acide; il se sépare alors, après dépôt préalable d'acide camphorique libre, puis de camphorate acide; il forme de petits cristaux dans une liqueur sirupeuse épaisse.

On sépare le sel neutre par l'action de l'essoreuse et on le sèche entre des plaques de porcelaine poreuse.

Le sel obtenu est anhydre. Il est incolore, formé de petits cristaux tabulaires déliquescents.

ANALYSES. — Les dosages de l'acide camphorique et de la pipéridine ont été effectués par les moyens appliqués au camphorate diammonique.

1^o *Dosage de la pipéridine.* — Deux échantillons de sel cristallisé ont fourni des quantités de pipéridine qui neutralisent des poids de SO^1H^2 correspondant à 43,08 et à 45,8 de pipéridine pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 (\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az})^2$: 45,9 de pipéridine pour 100.

2^o *Dosage de l'acide camphorique.* — Dans les dosages précédents les prises d'essai de sel avaient neutralisé des quantités de NaOH correspondant à 57,02 et à 53,8 d'acide camphorique pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 (\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az})^2$: 54,04 d'acide camphorique pour 100 de sel.

II. CAMPHORATE MONOPIPÉRIDINIQUE,



Le camphorate acide de pipéridine peut être appelé aussi *dicamphorate dipipéridinique*.

Lorsqu'on évapore une solution contenant l'acide camphorique et la pipéridine dans les proportions du sel acide, il se sépare d'abord de l'acide camphorique, et la liqueur se charge de sel neutre. Après l'acide camphorique apparaissent de beaux cristaux de camphorate acide, et si l'on pousse plus loin l'évaporation, on finit par avoir des cristaux de sel neutre, à la condition toutefois

que l'évaporation se fasse dans des circonstances permettant d'empêcher le départ de la pipéridine.

L'évaporation à l'ébullition d'une solution ayant, à l'origine, la composition du camphorate neutre de pipéridine, fournit, par refroidissement, une cristallisation du sel acide.

Le sel acide se produit encore lorsqu'on évapore à *l'air libre* une solution contenant l'acide et la pipéridine dans les proportions du sel neutre; une partie de la pipéridine s'échappe dans l'atmosphère.

Le camphorate acide de pipéridine est en beaux cristaux transparents. Il forme de longs prismes aplatis et brillants. Il cristallise avec 1^{mol} d'eau.

Il résulte de ce qui précède que le camphorate acide de pipéridine se conduit à l'égard de l'eau comme les camphorates acides métalliques : il se dédouble en camphorate neutre et acide camphorique libre.

ANALYSES. — La pipéridine et l'acide camphorique total ont été dosés par les procédés indiqués à propos du sel ammoniacal.

1^o *Dosage de la pipéridine.* — Trois échantillons de camphorate acide de pipéridine, séchés entre des doubles de papier buvard, ont fourni par distillation avec un excès d'hydroxyde alcalin des poids de pipéridine qui neutralisent des quantités de SO^4H^2 correspondant à 27,9, 27,94 et 28,2 de pipéridine pour 100. Théorie, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4 (\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az}) + \text{H}^2\text{O}$: 28,05 de pipéridine pour 100 de sel cristallisé hydraté.

2^o *Dosage de l'acide libre.* — La pipéridine se conduisant vis-à-vis de la phtaléine du phénol comme une base forte, on a dosé directement l'acide libre par un titrage acidimétrique. Quatre échantillons de sel cristallisé ont neutralisé des quantités d'hydroxyde alcalin qui correspondent à 33,14; 33,47; 33,6 et 32,9 d'acide camphorique libre pour 100 de sel cristallisé hydraté. Théorie,

$C^{10}H^{16}O^4(C^5H^{11}Az) + H^2O : 33,05$ d'acide libre pour 100 de sel cristallisé hydraté.

3° *Dosage de l'acide camphorique total.* — A la solution du sel de pipéridine, on ajoute une quantité mesurée de liqueur alcaline titrée, prise en excès; on chauffe à l'ébullition pour chasser toute la pipéridine, puis on titre l'alcali neutralisé. Deux échantillons de sel ont ainsi neutralisé des quantités de Na OH qui correspondent à 66,7 et 66,04 d'acide camphorique total pour 100. Théorie, $C^{10}H^{16}O^4(C^5H^{11}Az) + H^2O : 66,00$ d'acide camphorique total pour 100 de sel cristallisé hydraté.

4° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Le calcul par différence, d'après les chiffres précédents, a donné 5,74 et 5,40 d'eau pour 100. Théorie, $C^{10}H^{16}O^4(C^5H^{11}Az) + H^2O : 5,93$ pour 100 de sel cristallisé hydraté.

Le camphorate acide de pipéridine étant assez stable, on y a dosé directement l'eau de cristallisation en exposant le sel pulvérisé, sous une cloche, dans le vide, en présence de KOH solide, jusqu'à poids constant. Un échantillon de camphorate acide de pipéridine cristallisé a perdu, en 7 jours, 5,83 d'eau pour 100.

L. — Camphorates *d* de quinoléine.

La quinoléine ne nous a pas donné avec l'acide camphorique *d* de sels définis. Les composés formés se séparent à l'état visqueux; ils sont peu solubles dans l'eau. Une observation a cependant été faite, qui établit que, comme les autres camphorates acides, le camphorate acide de quinoléine se dédouble par l'eau en sel neutre et acide camphorique : une solution contenant l'acide camphorique et la quinoléine dans les proportions du sel acide, étant soumise à l'évaporation spontanée, abandonne d'abord des cristaux d'acide camphorique, puis des sels visqueux.

L. — Conclusions.

Les expériences exposées dans les Mémoires précédents apportent, en même temps qu'une contribution à la connaissance des camphorates droits, dont elles ont largement développé et précisé l'histoire, quelques renseignements d'ordre plus général concernant les acides bibasiques et leurs sels. Nous nous proposons d'exposer ici ces dernières conséquences; elles constituent les principales conclusions de notre travail.

Au point de vue de la Thermochimie, l'acide camphorique *d* se conduit comme un acide bibasique. Berthelot, après avoir déterminé la chaleur de neutralisation de cet acide (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, 1885, p. 197), a constaté qu'il se conduit comme un acide bibasique, non pourvu de fonctions phénoliques : le premier et le second équivalent de soude ajoutés à la solution de 1^{mol} de l'acide bibasique produisent des dégagements de chaleur sensiblement égaux, le premier en fournissant cependant un peu plus que le second (13^{Cal},57 contre 12^{Cal},70). Ces deux dégagements de chaleur, peu différents, ont été interprétés comme provenant, le premier de la combinaison de 1^{éq} de soude avec 1^{mol} d'acide bibasique, pour former le sel acide, le second de la combinaison de 1^{éq} de soude avec 1^{mol} de camphorate acide pour former le sel neutre. Autrement dit, on a considéré comme sensiblement égaux le dégagement de chaleur qui correspond à la neutralisation de la première fonction acide et celui qui résulte de la neutralisation de la seconde fonction acide. Ces faits conduisent à admettre que les deux sortes de combinaisons, sel neutre et sel acide, ont sensiblement la même stabilité; par exemple, qu'elles résistent semblablement à l'action décomposante de l'eau.

D'autre part, en résumant ses expériences thermochimiques de comparaison des acides forts avec les acides

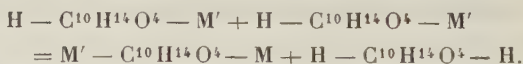
faibles, Berthelot a exposé l'opinion établie au sujet de la dissociation des sels par l'eau (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IX, 1876, p. 5) : l'eau ne tend pas à séparer un acide fort et une base forte d'une manière appréciable; elle ne tend pas, par exemple, à séparer les chlorures, les azotates et les sulfates neutres des alcalis fixes; les acides faibles, au contraire, forment en s'unissant avec les bases, même avec les bases fortes, des sels décomposables par l'eau d'une manière progressive et croissante avec la proportion d'eau; les borates, les cyanures, les carbonates peuvent être pris comme types de ces acides faibles.

Ces deux ordres d'idées, généralement admises, ne peuvent sans difficulté s'appliquer à l'acide camphorique et aux camphorates. La considération relative à l'action décomposante de l'eau ne s'accorde pas avec celle qui résulte des déterminations thermochimiques, non plus d'ailleurs qu'avec nos observations et nos expériences sur les camphorates acides et suracides; on a vu, en effet, que l'acide se décompose, avec la plus grande facilité, les combinaisons formées par ce que la notation admise désigne comme étant la seconde fonction acide, alors qu'elle ne décompose pas celle formée par la première fonction acide. C'est ainsi, par exemple, que lorsqu'on met 1^{eq} de soude en réaction avec 1^{mol} d'acide camphorique bibasique en présence d'eau, le produit de la réaction, variable d'ailleurs avec la proportion de l'eau, est surtout du camphorate neutre de sodium dissous avec de l'acide camphorique libre et accompagné d'une quantité relativement faible d'un camphorate acide cristallisable. Il n'y a dès lors pas de concordance entre les conclusions qu'on peut tirer des deux ordres d'indications lorsque l'on compare les activités des deux fonctions acides de la molécule camphorique; l'égalité du dégagement calorifique, résultant de la saturation des deux acidités, conduit à admettre

l'égalité d'énergie des réactions, alors que les stabilités très différentes des deux sels, en présence de l'eau, font apparaître leur inégalité. C'est donc surtout sur les sels acides que porte la difficulté.

Les expériences que nous avons développées plus haut ont montré que cette difficulté a son origine dans la définition actuelle des sels acides et dans l'interprétation donnée à leur formation.

D'après les notations adoptées actuellement, les sels acides proprement dits correspondent au remplacement, par 1^{at} de métal monovalent, de l'un des hydrogènes métalliques de l'acide camphorique, $\text{H} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{M}'$. Si un sel d'une telle constitution était dédoublé par l'eau, il donnerait un hydroxyde avec de l'acide libre. Or, on a vu que l'action exercée par l'eau sur tous les camphorates acides n'est pas conforme à cette conception de leur nature : l'eau les dédouble, en effet, en camphorate neutre dimétallique et acide camphorique libre



Cette réaction de l'eau rapproche, au contraire, les camphorates acides des sels acides des acides monobasiques. Or, jusqu'ici, on a différencié nettement, sous le rapport de la constitution, les sels acides des acides monobasiques des sels acides des acides bibasiques :

Les premiers, les sels acides des acides monobasiques, sont envisagés comme des combinaisons de 1^{mol} de sel neutre avec 1^{mol} d'acide libre : l'acétate acide de sodium ou biacétate de sodium est regardé comme une combinaison de 1^{mol} d'acétate neutre avec 1^{mol} d'acide acétique, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \text{Na}$, $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Les combinaisons acides de ce genre, formées par les acides monobasiques, sont peu stables; l'eau les décompose aisément en sel neutre et acide libre.

Les seconds, c'est-à-dire les sels acides des acides bibasiques, sont actuellement présentés comme ayant une constitution différente : ils résulteraient, on l'a déjà dit, du remplacement, par un métal monovalent, de l'un des deux atomes d'hydrogène métallique figurant dans la molécule de l'acide bibasique. Dans un oxalate acide, par exemple, un sur deux des hydrogènes métalliques de l'acide oxalique bibasique, $H - C^2O^1 - H$, est remplacé par un métal monovalent, $M' - C^2O^4 - H$; de même, un malonate acide est dérivé de l'acide malonique en remplaçant, par un métal monovalent, un sur deux des hydrogènes métalliques, etc. Dans les sels acides, ainsi envisagés, l'une des fonctions de l'acide bibasique est restée intacte; en effectuant le remplacement du second atome d'hydrogène métallique par un métal monovalent, le sel acide donnera le sel neutre. Jusqu'ici, on a donc nettement différencié la constitution des sels acides des acides bibasiques de la constitution des sels acides des acides monobasiques; on n'a jamais envisagé ces combinaisons des acides bibasiques comme résultant de l'union du sel neutre bimétallique avec l'acide libre. C'est cependant cette dernière interprétation qui, seule, concorde avec nos observations sur les camphorates acides des divers métaux.

L'opinion répandue a été acceptée par Berthelot dans la longue série de ses recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. Il a insisté, à plusieurs reprises, sur cette différenciation fondamentale admise entre les sels acides des acides monobasiques et les sels acides des acides bibasiques. Plus tard (*Thermochimie*, t. I, p. 399), il s'est demandé cependant si les sels acides des acides bibasiques, même réputés de type normal, ne posséderaient pas, en réalité, à l'état solide, une constitution polymoléculaire, telle que celle exigée par l'interprétation actuellement proposée. Toutefois, se plaçant

au point de vue de la Thermochimie, il conclut que la différence entre les deux manières de voir est plus apparente que réelle et s'en tint à la différence ordinairement établie entre les deux classes de sels acides.

En même temps qu'elle est en conformité avec les réactions exercées par l'eau sur les camphorates acides, l'hypothèse proposée permet aussi d'interpréter les faits recueillis dans les déterminations thermochimiques. L'égalité dans les dégagements successifs de chaleur, observée pendant la neutralisation de l'acide camphorique, peut, en effet, s'expliquer autrement que par des actions successives sur les deux hydrogènes métalliques. La chaleur dégagée par la combinaison du premier équivalent de soude avec 1^{mol} d'acide camphorique bibasique, correspondrait à la neutralisation complète de $0^{\text{mol}},5$ d'acide camphorique bibasique, tandis que la chaleur dégagée ensuite par l'addition d'un second équivalent de soude aurait pour origine la neutralisation de la demi-molécule d'acide camphorique restée libre, et serait dès lors égale à la précédente. Ces hypothèses expliqueraient ainsi l'égalité des mouvements calorifiques observés lors des additions successives des 2^{es} d'alcali.

Cette interprétation est d'ailleurs en concordance avec un grand nombre de nos observations qui montrent le camphorate dimétallique et l'acide camphorique coexistants dans les dissolutions.

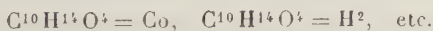
Elle est aussi appuyée par les observations faites lors du dosage acidimétrique de l'acide camphorique et des camphorates acides : à toutes les périodes de la neutralisation, l'action de la solution acide sur l'indicateur coloré est toujours identique; on n'observe jamais le changement de coloration qui résulte d'ordinaire du passage d'un acide fort à un acide faible; il semble que la base se trouve en présence d'un seul et même corps acide pendant toute la durée de la neutralisation.

On trouve encore une indication du même ordre dans un fait que nous avons signalé à propos de la dessiccation des camphorates acides ou suracides, et que nous retrouverons bientôt dans l'étude des oxalates acides. Les camphorates acides et suracides, lorsqu'on cherche à les dessécher par un séjour dans l'étuve à 100° , perdent de l'acide camphorique qui se condense sous forme d'anhydride au voisinage de la prise d'essai. On comprend plus facilement une telle vaporisation s'il s'agit d'un composé polymoléculaire, contenant de l'acide camphorique non salifié, que s'il s'agit du composé monomoléculaire ordinairement envisagé, dans lequel l'unique molécule camphorique est déjà salifiée.

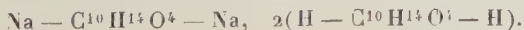
Nous avons donc été conduits, par l'ensemble de ces considérations, à admettre que, comme les sels acides des acides monobasiques, les sels acides des acides bibasiques sont des combinaisons polymoléculaires. Le camphorate acide de potassium, par exemple,



dérive de 2^{mol} d'acide camphorique, l'une intervenant à l'état de sel dipotassique, l'autre à l'état d'acide libre. De même, le camphorate acide de cobalt est un composé de 1^{mol} de camphorate neutre bimétallique, unie avec 1^{mol} d'acide camphorique,



Des interprétations analogues résultent de nos expériences sur la constitution des sels suracides des acides bibasiques. Ces sels suracides seraient formés par l'union de 1^{mol} de camphorate neutre avec plusieurs molécules d'acide camphorique. Le tricamphorate monosodique serait un composé formé de 1^{mol} de camphorate disodique avec 2^{mol} d'acide camphorique,



De même, le tétracamphorate monopotassique serait composé de 1^{mol} de sel neutre dipotassique, unie à 3^{mol} d'acide camphorique,



Les camphorates suracides sont, en effet, comme les sels suracides des acides monobasiques, très aisément dissociés par l'eau qui les dédouble en 1^{mol} de sel neutre et plusieurs molécules d'acide libre. L'interprétation proposée présente l'avantage d'unifier les constitutions de combinaisons que leurs réactions rapprochent nettement; l'ancienne interprétation sépare évidemment trop les dérivés des acides monobasiques des dérivés des acides polybasiques.

La constitution polymoléculaire des sels acides et suracides des acides bibasiques entraîne l'attribution à ces composés de poids moléculaires beaucoup plus élevés. Nous avons tenté par des recherches cryoscopiques de déterminer ces poids moléculaires. Jusqu'ici, nous ne sommes pas parvenus à vaincre les difficultés dues au choix d'un dissolvant cristallisable susceptible d'être utilisé, les corps expérimentés se dédoublant dans des circonstances très diverses. Nous reviendrons sur ce sujet.

Quelle est la nature du lien qui attache les molécules acides à la molécule salifiée dans les combinaisons polymoléculaires de ce genre? C'est là une question que l'on ne peut résoudre actuellement que par analogie. Se rattachant d'ailleurs au but poursuivi dans les expériences initiales qui ont provoqué cette longue série de travaux, elle sera reprise en exposant des recherches dont l'acide camphorique, sous ses différents états isomériques, constitue encore l'objet principal. D'ailleurs la question se pose de savoir si les camphorates acides et suracides, composés bien caractérisés à l'état solide, existent dans les dissolutions.

Il a été établi, au cours de ce travail, que les eaux mères ayant déposé des sels acides ont des compositions complexes. Nous avons, il est vrai, représenté uniformément ces compositions d'une manière simplifiée, par les proportions d'un mélange d'acide libre et de camphorate neutre, mais il a été entendu que les indications ainsi fournies représentent seulement la composition et non l'arrangement des composants.

Ceci nous conduit à une autre observation.

On a souvent cherché à déterminer la solubilité des sels acides; il est nécessaire d'exprimer, à ce point de vue, une réserve sur la valeur des résultats publiés à ce sujet. Ces résultats ne sauraient, en réalité, s'appliquer à la solubilité proprement dite. Il ressort, par exemple, de nos expériences que les solutions au sein desquelles un sel acide se dépose peuvent avoir des compositions fort différentes, des circonstances diverses influant sur la dissociation par l'eau du sel acide. Les courbes données ci-dessus montrent surabondamment, en effet, que les eaux mères ayant fourni les cristaux d'un sel acide contiennent, à une même température, des quantités très variées de composants; les chiffres auxquels ils conduisent dans la détermination de la solubilité du sel acide envisagé sont variés.

La constitution polymoléculaire des camphorates acides et suracides des acides bibasiques n'est pas sans apporter quelques complications dans la nomenclature et dans la notation de ces composés. Les désignations que nous avons, au cours de ce travail, appliquées provisoirement aux plus simples d'entre eux, c'est-à-dire aux sels des métaux monovalents, avaient l'avantage de mettre en évidence les analogies et de conserver une certaine simplicité; elles ne conviennent pas aux composés polymoléculaires dont on a été conduit à reconnaître l'existence; elles indiquent notamment la présence d'un nombre trop faible de molécules camphoriques dans les sels acides et suracides. Par

exemple, le nom de *camphorate dipotassique*, attribué au composé monomoléculaire $K - C^{10}H^{14}O^4 - K$, reste correct. Celui de *camphorate monopotassique*, appliqué au sel acide proprement dit, qui est un composé bimoléculaire, $K - C^{10}H^{14}O^4 - K$, $H - C^{10}H^{14}O^4 - H$, doit être remplacé par un autre, tel que *camphorate dipotassique monocamphorique*. Celui de *dicamphorate monopotassique* ne convient pas au composé tétramoléculaire $K - C^{10}H^{14}O^4 - K$, $3 (H - C^{10}H^{14}O^4 - H)$, qui est un *camphorate dipotassique tricamphorique*. De même encore, le nom de *tétracamphorate monopotassique* est incorrect pour le composé octomoléculaire, $K - C^{10}H^{14}O^4 - K$, $7 (H - C^{10}H^{14}O^4 - H)$, auquel convient la désignation de *camphorate dipotassique heptacamphorique*, etc.

Les choses sont forcément plus compliquées encore lorsqu'il s'agit de sels à métal divalent. Nous avons déjà dit, par exemple, l'irrégularité de la désignation de *dicamphorate hémibarytique* employé provisoirement pour le composé tétramoléculaire, $C^{10}H^{14}O^4 = Ba$, $3 C^{10}H^{14}O^4$; celui-ci serait, dans la nomenclature proposée, le *camphorate barytique tricamphorique*, composé constitué par 1^{at} de baryum divalent et 4^{mol} d'acide camphorique, etc. Pour éclairer les relations qui unissent l'une à l'autre la nomenclature usitée dans les deux Mémoires, et celle à laquelle conduisent les résultats, nous rapprocherons ici les deux désignations appliquées à chacun des corps qui ont été décrits plus haut.

Les rapprochements effectués par le Tableau ci-contre (voir p. 387 et 388) font apercevoir une régularité très grande dans la variété de composition des camphorates suracides formés par les divers métaux; ces sels suracides résultent tous de l'union d'une molécule de sel neutre avec un nombre impair de molécules d'acide bibasique non salifié.

Les conclusions précédentes sont tirées d'observations

Noms provisoires.

Camphorate disodique, $\text{Na} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3 - \text{Na}$	
Camphorate monosodique, $\text{Na} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3 - \text{Na}$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$	
Tricamphorate monosodique, $\text{Na} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{Na}$, $5(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$	
Camphorate dipotassique, $\text{K} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3 - \text{K}$	
Camphorate monopotassique, $\text{K} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{K}$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$	
Dicamphorate monopotassique, $\text{K} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{K}$, $3(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$	
Tétracamphorate monopotassique, $\text{K} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{K}$, $7(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$	
Camphorate dilithinique, $\text{Li} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^3 - \text{Li}$	
Camphorate monolithinique, $\text{Li} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{Li}$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$	
Dicamphorate monolithinique, $\text{Li} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{Li}$, $3(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$	
Tétracamphorate monolithinique, $\text{Li} - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - \text{Li}$, $7(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$	
Camphorate diammonique, $(\text{AzH}^4) - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - (\text{AzH}^4)$	
Camphorate monoammonique, $(\text{AzH}^4) - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - (\text{AzH}^4)$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$...	

Noms proposés.

Camphorate disodique.	
Camphorate disodique camphorique.	
Camphorate disodique pentacamphorique.	
Camphorate dipotassique.	
Camphorate dipotassique monocamphorique.	
Camphorate dipotassique tricamphorique.	
Camphorate dipotassique heptacamphorique.	
Camphorate dilithinique.	
Camphorate dilithinique monocamphorique.	
Camphorate dilithinique tricamphorique.	
Camphorate dilithinique heptacamphorique.	
Camphorate diammonique.	
Camphorate diammonique camphorique.	

Noms provisoires.

Tricamphorate monoammonique, $(\text{AzH}^+) - \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 - (\text{AzH}^+)$, $5(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$
Camphorate barytique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Ba}$,
Dicamphorate hémibarytique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Ba}$, $3(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$,
Camphorate distrontianique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Sr}$,
Dicamphorate hémistrontianique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Sr}$, $3(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$,
Camphorate calcique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Ca}$,
Camphorate magnésique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Mg}$,
Camphorate manganique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Mn}$,
Tricamphorate manganique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Mn}$, $5(\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4)$,
Camphorate cobaltique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Co}$,
Camphorate hémicobaltique, $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4 = \text{Co}$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$,
Camphorate dipipéridinique, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az})^2$,
Camphorate monopipéridinique, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az})^2$, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^4$,

Noms proposés.

Camphorate diammonique pentacamphorique.
Camphorate barytique.
Camphorate barytique tricamphorique.
Camphorate strontianique.
Camphorate strontianique dicamphorique.
Camphorate calcique.
Camphorate magnésique.
Camphorate manganique.
Camphorate manganique pentacamphorique.
Camphorate cobaltique.
Camphorate cobaltique monocamphorique.
Camphorate dipipéridinique.
Camphorate dipipéridinique camphorique.

faites sur les camphorates. Elles ne sont pas particulières, vraisemblablement, à l'acide bibasique qui a servi à les établir; on est donc conduit à se demander si elles ne présentent pas un caractère général, si elles ne sont pas valables également pour les autres acides bibasiques à fonction simple. L'expérience a confirmé cette supposition : nous avons, en effet, passé en revue un certain nombre de combinaisons salines de divers acides bibasiques. Un système d'expérimentation, analogue à celui utilisé dans les Mémoires précédents, a été appliqué notamment aux sels acides et suracides de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique. Les résultats trouvés dans tous les cas ont indiqué pour ces composés une constitution semblable à celle qui vient d'être attribuée aux camphorates acides et suracides. Les conclusions précédentes doivent donc être généralisées.

SUR LA CONSTITUTION DU LINALOL;

PAR MM. PH. BARBIER ET R. LOCQUIN.

On sait que le *l*-linalol naturel qu'on trouve dans certaines essences, et principalement dans l'essence de linaloë, donne de l'*acétate de géranyle* sous l'action de l'anhydride acétique ⁽¹⁾, du *chlorure de géranyle* au contact du chlorure de thionyle en présence de pyridine ⁽²⁾, du *citral* (ou aldéhyde gérannique) sous l'influence du mélange chro-

(¹) Ph. BARBIER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. IX, p. 810 et 1005.

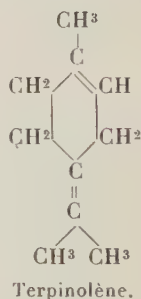
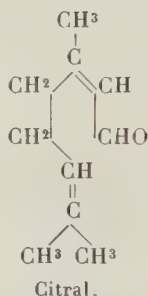
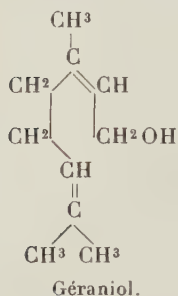
(²) FORSTER et CARDWELL, *Chem. Soc.*, t. CIII, p. 1338 et 1346. (Extr. *Bull. Soc. chim.*, nov. 1913.)

mique ⁽¹⁾, et du *terpinolène* sous l'action des acides formique et oxalique. D'autre part, il est nettement établi que, dans différentes conditions, le géraniol peut être transformé en linalol inactif ⁽²⁾.

Tous ces faits indiscutables et d'ordre chimique s'accordent bien avec une opinion émise autrefois par l'un de nous, à savoir que le géraniol et le linalol seraient l'un et l'autre des alcools *primaires*, stéréochimiquement isomères, auxquels on devait attribuer la même formule plane



qui est universellement adoptée comme représentant certainement le géraniol.



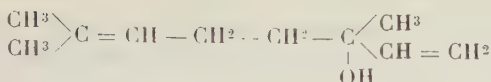
Par contre, en s'appuyant sur certaines considérations, en particulier sur ce que le linalol bout environ 30° plus bas que le géraniol, qu'il ne s'éthérifie que lentement et qu'il est optiquement actif, MM. Tiemann et ses collaborateurs ⁽³⁾ ont proposé d'attribuer au linalol la cons-

⁽¹⁾ SEMMLER, *Berichte d. d. ch. G.*, t. XXIII, p. 2966.

⁽²⁾ STÉPHAN, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. CLXIV, 1899, p. 253.

⁽³⁾ TIEMANN et SEMMLER, *Berichte d. d. ch. G.*, t. XXV, p. 1183; t. XXVI, p. 2711; t. XXVIII, p. 2130; t. XXXI, p. 832 et 2992. (*Extr. Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIX, 1898, p. 623.)

titution



qui en fait un alcool *tertiaire*, opinion qui a été partagée ultérieurement par MM. Zeitschel ⁽¹⁾, Roure-Bertrand ⁽²⁾, etc.

L'activité optique du linalol naturel ne constituait pas une objection d'une grande valeur, car on sait que cet alcool n'a jamais été obtenu rigoureusement pur et l'on pouvait admettre que son pouvoir rotatoire, très variable suivant les échantillons examinés, était dû à la présence, en proportions diverses, d'autres substances très fortement actives dont on n'avait pu le débarrasser.

Quant aux autres arguments invoqués par MM. Tie-mann et ses collaborateurs, ainsi que MM. Zeitschel, Roure-Bertrand, etc., en faveur de l'existence d'un (OH) tertiaire, arguments d'ordre physique plutôt que chimique, ils ne suffisaient pas à entraîner la conviction et à faire rejeter l'hypothèse de l'existence d'une fonction alcoolique primaire qui paraissait justifiée au point de vue chimique.

D'autres preuves étaient indispensables.

La dégradation par voie d'oxydation, au moyen du permanganate d'abord et du mélange chronique ensuite, conduisant, à partir du linalol aussi bien qu'à partir du géraniol, à la formation d'acétone, d'acide lévulique



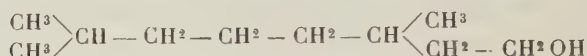
et d'acide oxalique, il était nécessaire de faire appel à d'autres modes d'investigation. Parmi ceux qui pouvaient le mieux permettre de trancher la question figurait l'hy-

⁽¹⁾ ZEITSCHER, *Ber. d. d. ch. G.*, t. XXXIX, 1906, p. 1780.

⁽²⁾ ROURE-BERTRAND, *Centralblatt*, 1907, p. 464.

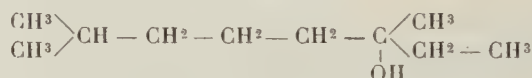
drogénation du linalol et du géraniol dans le but de faire disparaître les deux liaisons éthyliques qui communiquent à la molécule une sensibilité toute particulière.

Si ces deux alcools n'étaient que des isomères stéréochimiques, la saturation des deux doubles liaisons par 4^{at} d'hydrogène devait, dans l'un et l'autre cas, conduire à un même corps, à savoir au tétrahydrogéraniol



alcool primaire bouillant à 118° sous 15^{mm}, déjà décrit par plusieurs auteurs ⁽¹⁾.

Si, au contraire, le *l*-linalol possède un (OH) tertiaire et s'il correspond bien à la formule de Tiemann, la fixation de H¹ doit conduire à un alcool saturé *tertiaire*, à savoir à un 2.6-diméthyl-octanol-6



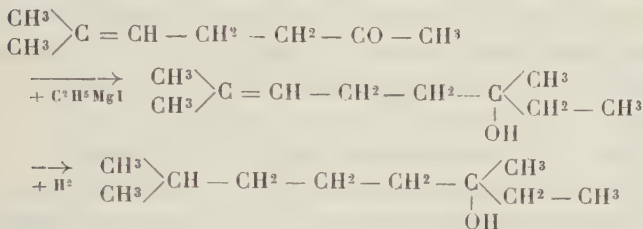
très facile à distinguer du tétrahydrogéraniol qui est primaire.

Cette observation n'a pas échappé à certains chercheurs et, lorsque la méthode d'hydrogénation due à MM. Sabatier et Senderens eut permis d'aborder certains problèmes jusqu'alors insolubles, M. Enklaar ⁽²⁾ montra que lorsqu'on sature les deux liaisons éthyliques du *l*-linalol par 4^{at} d'hydrogène au moyen du nickel réduit et de l'hydrogène à la température de 130°-140°, on obtient un alcool saturé, bouillant à 88°-88°,5 sous 14^{mm}, qui ne saurait par conséquent être confondu avec le tétrahydrogéraniol pri-

⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 1209. — WILLSTÄTTER et W. MAYER, *Berichte d. d. ch. G.*, t. XLI, p. 178. — IPATIEW, *Berichte d. d. ch. G.*, t. XLV, 1912, p. 3218.

⁽²⁾ ENKLAAR, *Rec. Trav. ch. des Pays-Bas*, t. XXVII, 1908, p. 411.

maire (éb. 118° sous 15^{mm}) et qui paraît identique, par ses propriétés physiques et chimiques, au 2.6-diméthyl-octanol-6 provenant de l'hydrogénation, par le même procédé, du 2.6-diméthyl-octène-2-ol-6 préparé lui-même synthétiquement par l'action de C²H⁵MgI sur la méthylhepténone :



Le résultat obtenu par M. Enklaar aurait levé tous les doutes si les méthodes employées pour l'atteindre n'en laissaient elles-mêmes subsister aucun.

Malheureusement, l'hydrogénation d'un corps aussi peu stable que le linalol, au moyen du nickel dans une atmosphère d'hydrogène à température relativement élevée, n'est pas sans inspirer quelque incertitude; d'autre part, l'action de C²H⁵MgI sur la méthylhepténone, corps très sensible aux divers agents chimiques, pouvait ménager des surprises, car on connaît des exemples de transposition moléculaire aussi déconcertants qu'inattendus provoqués par les organomagnésiens dans des cas beaucoup moins compliqués. Nous n'en voulons pour preuve que la formation d'alcool *o*-toluïque et non d'alcool phényléthylique dans l'action du trioxyméthylène sur le chlorure de benzyle (1).

Aussi, il nous a semblé qu'il n'était pas inutile de refaire quelques expériences du même genre, mais en mettant à profit des méthodes plus délicates et en cherchant à

(1) TIFFENEAU et DELANGE, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXXVII, 1903, p. 574.

atteindre la plus grande précision dans la caractérisation des corps obtenus.

Notre première tentative fut d'essayer d'hydrogéner le *l*-linalol à la température ordinaire au moyen de l'hydrogène et du palladium colloïdal préparé selon la méthode de Skita ⁽¹⁾. Nous avons dû renoncer à ce mode opératoire, car le linalol se combine au chlorure de palladium d'une façon tellement stable que la combinaison n'est pas complètement détruite par ébullition dans le vide.

Nous avons alors essayé l'emploi de l'hydrogène en présence du noir de platine, procédé qui avait déjà permis à Wilstätter et Mayer (*loc. cit.*) d'obtenir le tétrahydrogéraniol à partir du géraniol. Cette expérience a pleinement réussi.

Nous avons préparé le noir de platine par la méthode de Löw, c'est-à-dire en réduisant le chlorure de platine au moyen de l'aldéhyde formique en suivant les indications très précises donnée; depuis par M. Vavon ⁽²⁾.

Quant au *l*-linalol dont nous sommes partis, il provenait d'une essence de linaloë à laquelle nous n'avons pas fait subir d'autre traitement que plusieurs rectifications à la colonne dans le vide, sans chercher à le débarrasser autrement du géraniol (éb. 110°-111° sous 10^{mm}), du terpinéol (éb. 103°-104° sous 10^{mm}), du myrcénol (éb. 99°-101° sous 10^{mm}) et du monoxyde de linalol (éb. 95° sous 25^{mm}) qui l'accompagnent toujours. Nous n'avons conservé que la fraction passant de 87° à 89° sous 13^{mm}.

120^g de cette portion furent alors agités avec 3^g de noir de platine dans une grande bouteille de 3^l constamment remplie d'hydrogène sous une pression approxima-

(1) SKITA, *Berichte d. d. ch. G.*, t. XLII, 1909, p. 1627. (Extr. *Bull. Soc. chim.*, t. VI, p. 880.)

(2) VAVON, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 256.

tive de 0^m,75 à 1^m d'eau. L'absorption de l'hydrogène, assez lente dans les premières minutes, se fait ensuite à la température de la chambre et très régulièrement avec une vitesse d'environ 600^{cm³} par heure; elle cesse brusquement comme l'avait déjà constaté M. Vavon à propos de l'hydrogénation du pinène dans des conditions à peu près analogues. Après séparation du platine par filtration, le produit hydrogéné fut distillé dans le vide à la colonne, ce qui a fourni, à côté de deux fractions de tête et de queue négligeables, 110^g d'un liquide ($d_4^0 = 0,851$; $d_{17}^{17} = 0,836$ [α]_{D,17} = $-24'$) bouillant exactement à 86°-88° sous 10^{mm}, c'est-à-dire sensiblement au même point que l'alcool initial, mais notablement plus visqueux que ce dernier.

Ce liquide se comporte comme un corps complètement saturé; en effet, il ne réduit pas immédiatement le permanganate de potasse étendu et ne décolore pas non plus une solution étendue de brome dans le tétrachlorure de carbone. Son analyse correspond d'ailleurs sensiblement au tétrahydro-*l*-linalol. Trouvé : C = 75,27; H = 13,97; calculé pour C¹⁰H²²O : C = 76,0; H = 13,9 pour 100.

Ce corps est évidemment un alcool, car, chauffé pendant 3 heures avec deux fois son poids d'anhydride acétique et simple rectification subséquente, il fournit un *acétate* bouillant à 97°-98° sous 11^{mm} ($d_4^0 = 0,891$; $d_{17}^{17} = 0,878$ [α]_{D,17} = $-20,2'$). Trouvé : C = 71,63; H = 11,96. Calculé pour C¹²H²⁴O² : C = 72,0; H = 12,0 pour 100.

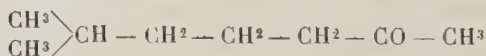
Par saponification de cet éther acétique au moyen de la soude alcoolique, on régénère l'alcool initial *sans aucune modification dans ses propriétés*. Trouvé : C = 75,54; H = 13,92. Calculé pour C¹⁰H²²O : C = 76,0; H = 13,9 pour 100 ($d_4^0 = 0,851$; $d_{17}^{17} = 0,839$).

D'autre part, la fonction alcoolique présente ne saurait être qu'une fonction alcool tertiaire, car, quand on chauffe

cet alcool au bain d'huile à 140°-150° pendant 3 heures avec son poids d'acide pyruvique, on obtient, non pas un pyruvate, mais un *hydrocarbure* qui se forme encore beaucoup plus facilement quand on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes le tétrahydro-*l*-linalol avec son poids d'acide formique anhydre. Cet hydrocarbure n'est doué d'aucun pouvoir rotatoire; il distille sur le sodium à 162° à la pression ordinaire et possède la composition $C^{10}H^{20}$. Trouvé : C = 88,35; H = 14,42. Calculé pour $C^{10}H^{20}$: C = 87,7; H = 14,3 pour 100. Bouilli avec $CrO^3 + SO^4H^2$ étendu, il est lentement et incomplètement attaqué. En soumettant la liqueur chromique devenue verte à l'entraînement par la vapeur d'eau, on peut, dans le distillat, caractériser la présence d'acide acétique par la formation de cacodyle et isoler une certaine quantité d'une huile neutre, insoluble dans l'eau, constituée par une *cétone* bouillant de 166° à 168° et renfermant manifestement le groupement $—CO—CH^3$, car elle donne de l'iodoforme en présence de $NaOCl + KI$.

Le même résultat est également obtenu quand, au lieu d'oxyder l'hydrocarbure en $C^{10}H^{20}$ par $CrO^3 + SO^4H^2$ étendu, on l'oxyde par MnO^4K en solution aqueuse à 1 pour 100.

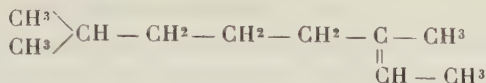
Au contact de la semi-carbazide en solution acétique, la cétone ainsi formée donne une *semi-carbazone* fondant nettement à 153°-154° et qui se trouve en tous points identique à la semi-carbazone de la *méthylisohexylcétone*



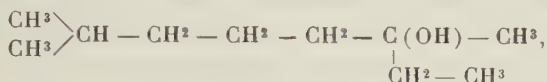
que nous avons préparée d'autre part synthétiquement et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

La production d'acide acétique et de méthylisohexylcétone dans l'oxydation ménagée de l'hydrocarbure en $C^{10}H^{20}$ dont il a été question ci-dessus assigne évidem-

ment à cet hydrocarbure non saturé la constitution d'un 2.6-diméthyl-octène-6.7

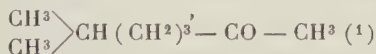


et par suite au tétrahydro-*l*-linalol dont dérive cet hydrocarbure par déshydratation la constitution d'un 2.6-diméthyl-octanol-6



résultat qui se trouve d'accord avec celui qu'avait obtenu M. Enklaar dans l'hydrogénation du *l*-linalol au moyen de Ni + H à 130°-140°.

Ce premier point étant acquis, nous avons tenu à comparer notre tétrahydro-*l*-linalol avec un 2.6-diméthyl-octanol-6 de constitution indubitable. Dans ce but, nous avons écarté le procédé qu'avait employé M. Enklaar, à savoir l'action de C²H⁵ Mg I sur la méthylhepténone et hydrogénation subséquente au moyen de Ni + H de l'alcool non saturé ainsi formé. Nous avons jugé préférable de faire agir C²H⁵ Mg Br directement sur de la méthylisohexylcétone



provenant elle-même de la saponification de l'isoamylacé-

(¹) *Nota.* — Nous profitons de la circonstance pour faire remarquer que la méthylisohexylcétone bout bien à 167°-169° à la pression ordinaire comme l'ont indiqué de nombreux auteurs et non à 202°-203° comme l'avait signalé Pœtscht (*Lieb. Annal.*, t. CCXVIII, p. 61). La *semi-carbazone*, préparée par la *semi-carbazide* libre en solution acétique, est peu soluble dans l'éther et se dépose d'un mélange d'alcool et de pétrole en belles paillettes brillantes fondant nettement à 153°-154°, point de fusion déjà relaté par M. Darzens (*C. R. Acad. Sc.*, t. CXL, 1905, p. 153) qui avait obtenu la même cétone dans l'hydrogénation des méthylhepténones naturelle ou artificielle, au moyen de Ni + H à 180°-190°.

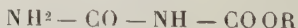
tylacétate d'éthyle, opérations qui nous mettaient à l'abri de toute surprise et qui nous procuraient l'occasion de refaire en sens inverse le chemin que nous avons effectué au cours des opérations de dégradation ci-dessus relatées.

Nous avons pu constater ainsi que le 2.6-diméthyl-octanol-6 résultant de la condensation de cette cétone synthétique avec C^2H^3MgBr bout à 87° - 88° sous 10^{mm} ($d_4^{20} = 0,844$) qu'il donne, sous l'action de l'anhydride acétique, un *acétate* bouillant à 95° - 96° sous 10^{mm} et sous l'action de l'acide formique anhydre le 2.6-diméthyl-octène-6.7 $C^{10}H^{20}$ distillant sur le sodium à 162° - 163° à la pression ordinaire. Les constantes physiques de ces divers composés sont donc en tous points respectivement comparables à celles des tétrahydro-*l*-linalol et à celles de ses dérivés.

Nous avons cependant voulu apporter des preuves encore plus convaincantes que celles dont nous venons de parler, et, dans cette intention, nous avons cherché à caractériser, au moyen de dérivés cristallisés, d'une part notre tétrahydro-*l*-linalol, et, d'autre part, notre 2.6-diméthyl-octanol-6 synthétique.

L'emploi de l'isocyanate de phényle nous a bien fourni, avec l'un et l'autre de ces deux alcools, une *phényluréthane* cristallisée se déposant en aiguilles par évaporation lente de la ligroïne légère. Mais, la grande solubilité de ces dérivés ne nous a pas permis de réaliser d'autre purification qu'un séchage sur une plaque de porcelaine poreuse, et, de plus, leurs points de fusion respectifs (vers 42° pour le produit d'origine naturelle, vers 50° pour le produit synthétique) sont trop bas pour permettre une identification précise.

Nous nous sommes alors adressés aux *allophanates*



dérivés qui, ainsi que M. Béhal ⁽¹⁾ l'a signalé il y a quelque

(1) A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XI, 1912, p. 91.

temps déjà, sont particulièrement indiqués pour caractériser les alcools tertiaires. Pour cela, nous avons préparé de l'acide cyanurique en suivant les indications récemment données par ce dernier auteur ⁽¹⁾, et nous avons fait agir directement l'acide cyanique, provenant de la décomposition par la chaleur de cet acide cyanurique, sur notre tétrahydro-*l*-linalol, d'une part, et sur le 2.6-diméthyl-octanol-6 synthétique, d'autre part. Avec l'alcool d'origine naturelle nous avons obtenu, après séchage sur une plaque poreuse et purification par évaporation partielle du pétrole, d'abord un dépôt de cristaux grenus commençant à fondre dès 85° et complètement fondus vers 88° sur le mercure (trouvé : $H = 11,63$; calculé pour $C^{12}H^{21}O^3N^2$; $N = 11,47$ pour 100), puis un autre dépôt, moins pur, fondant notablement plus bas que le précédent. Par contre, avec l'alcool d'origine synthétique, nous n'avons obtenu, dans les mêmes conditions, *qu'un seul dépôt* de cristaux grenus commençant à fondre dès 106°-107° et complètement fondus à 110°-111° sur le mercure.

Il est hors de doute que les deux allophanates ainsi recueillis ne sont pas identiques. Convaincus que cette différence dans les points de fusion devait être attribuée à ce fait que le tétrahydro-*l*-linalol dont nous étions partis était un corps doué du pouvoir rotatoire, tandis que le 2.6-diméthyl-octanol-6 synthétique est inactif, nous avons vérifié cette opinion en répétant l'essai sur un tétrahydrolinalol *inactif*. Pour cela nous avons d'abord transformé du géraniol pur de la Maison Schimmel en *phtalate-acide de géranyle* d'après les indications très précises données par Erdmann et Huth ⁽²⁾, puis, conformément aux observations de Stephan ⁽³⁾, nous avons soumis

(1) A. BÉHAL, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, 1913, p. 1087.

(2) ERDMANN et HUTH, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. CLXIV, 1899, p. 15 et 16.

(3) STEPHAN, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. CLXIV, 1899, p. 253.

ce phtalate-acide en solution légèrement alcaline à l'action de la vapeur d'eau, ce qui nous a fourni (avec un rendement d'environ 40 pour 100) du *linalol inactif* bouillant à 89° - 91° sous 14^{mm} ($d_4^{\circ} = 0,844$). Cet *i*-linalol fut alors hydrogéné au moyen du noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène, comme nous l'avions fait pour le *l*-linalol et nous avons ainsi recueilli un *tétrahydro-i-linalol* bouillant à 88° - 89° sous 12^{mm} ($d_4^{\circ} = 0,843$).

La phényluréthane de ce composé est également très difficile à purifier et fond vers 50° , mais l'*allophanate* est très caractéristique.

Par évaporation lente de l'éther ordinaire, il se dépose sous forme d'un *produit unique*, d'aspect grenu, commençant à fondre vers 107° et fondant instantanément à 111° sur le mercure. Cet éther allophanique est en tous points identique à celui qui dérive du 2.6-diméthyl-octanol-6 synthétique dont nous avons parlé précédemment et en particulier le point de fusion reste constant quand on mélange les deux substances.

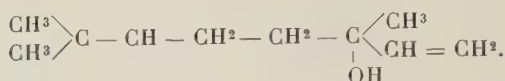
Trouvé : C = 59,40; H = 10,11; N = 11,84. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{N}^2$: C = 59,01; H = 9,83; N = 11,47 pour 100.

CONCLUSION. — Si l'on rassemble les constantes physiques des différents corps ci-dessus, on obtient le Tableau comparatif ci-contre :

Il résulte des faits que nous venons d'exposer qu'on ne saurait dire, en raison des propriétés optiques différentes, que le tétrahydro-*l*-linalol et le 2.6-diméthyl-octanol-6 synthétique ne font qu'un seul et même corps. En revanche, il n'en est pas moins vrai qu'il y a identité absolue entre ce dernier alcool et le tétrahydro-*i*-linalol. Par conséquent, et ce n'est là qu'une confirmation de ce qu'a déjà dit M. Enklaar, le groupement (OH) du linalol est de même nature et occupe la même position que le groupement (OH) du 2.6-diméthyl-octanol-6. Autrement dit, *la formule qu'on doit attribuer au linalol est celle qu'ont proposée*

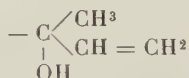
	Point d'ébullition.	d_4^0 .	P. F. de la phényluréthane.	P. F. de l'allo- phanate.
<i>l</i> -linalol initial $[\alpha]_{D_{17}} = -14^{\circ}5'$	$87-89/13$	0,888		
<i>i</i> -linalol initial.	$89-91/04$	0,844		
Tétrahydro- <i>l</i> -linalol $[\alpha]_{D_{17}} = -24'$	$86-88/10$	0,851	vers 42°	88°
2-6-diméthylactanol-6 synthétique	$87-88/10$	0,844	vers $49^{\circ}-50^{\circ}$	$110^{\circ}-111^{\circ}$
Tétrahydro- <i>i</i> -linalol.	$87-88/10$	0,843	vers 50°	111°
Acétate du tétrahydro- <i>l</i> -linalol $[\alpha]_{D_{17}} = -2^{\circ}2'$	$95-97/10$	0,891		
Acétate du 2.6-diméthylactanol-6 synthétique.	$95-96/10$			
2.6-diméthylactène-6.7 ($C_{10}H_{20}$) dérivant du tétrahydro- <i>l</i> -linalol.	162° sous 760^{mm}			
2.6-diméthylactène-6.7 dérivant du 2.6-diméthylactanol-6 synthétique.	$162^{\circ}-163^{\circ}$			
Cétone $C_8H_{16}O$ formée dans l'oxydation de $C_{10}H_{20}$ d'origine naturelle.	$166^{\circ}-168^{\circ}$		P. F. de la semi-carbazone.	
Méthylisohexylcétone synthétique.	$167^{\circ}-169^{\circ}$		$153^{\circ}-154^{\circ}$ $153^{\circ}-154^{\circ}$	

MM. Tiemann et ses collaborateurs, à savoir :



La formule qu'avait maintenue antérieurement l'un de nous doit être abandonnée, bien qu'elle fût la seule qui permît de rendre aisément compte des faits d'ordre chimique sur lesquels nous avons attiré l'attention au début de ce Mémoire, faits d'une extrême netteté qui ne peuvent s'expliquer, à partir de la formule de Tiemann, qu'en admettant une transposition moléculaire des plus curieuses, en ce sens qu'elle constitue un cas de passage d'une fonction alcoolique tertiaire à une fonction alcoolique primaire et ultérieurement à une fonction aldéhydrique.

Nous ne connaissons pas d'autre exemple de ce genre; il semble que l'enchaînement particulier



de la molécule du linalol communique à cette molécule des propriétés très spéciales, et ce qui confirme cette manière de voir, c'est qu'alors que le linalol se transforme en géraniol sous l'influence de l'anhydride acétique au-dessus de 100°, le tétrahydrolinalol n'est plus susceptible de se transformer en tétrahydrogéraniol dans les mêmes conditions.

Il nous paraît intéressant de chercher à reproduire artificiellement un pareil enchaînement et de voir si ces propriétés particulières se retrouvent dans tous les composés qui le possèdent.

~~~~~

**SYNTHÈSES AU MOYEN DES DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES  
MIXTES DU ZINC. — CÉTONES  $\gamma$ -CHLORÉES ET PRODUITS  
DE TRANSFORMATION (II);**

PAR M. HENRI WOHLGEMUTH.

**DEUXIÈME PARTIE.**

**CHAPITRE I.**

**Préparation des cétones  $\gamma$ -halogénées.**

La méthode générale de préparation des cétones  $\gamma$ -halogénées repose sur l'emploi des dérivées organométalliques mixtes du zinc. Les détails de la préparation de ces dérivés eux-mêmes ont été publiés récemment par M. E.-E. Blaise <sup>(1)</sup> ainsi que les résultats généraux que lui a fournis l'application de ces dérivés à la synthèse de nombreux composés à fonction cétone. On sait que la réaction consiste dans la condensation des chlorures d'acides avec les dérivés organozinciques mixtes. Dans le cas d'un acide  $\gamma$ -chloré, elle se formulera de la façon suivante :



Nous avons utilisé, pour nos recherches, trois dérivés organozinciques mixtes : l'iodure de zinc-éthyle, l'iodure de zinc-phényle et l'iodure de zinc-*p*-tolyle, et nous les avons condensés avec les chlorures des acides  $\gamma$ -chloro- et  $\gamma$ -bromo-*n*-valérique et de l'acide  $\gamma$ -chlorobutyrique.

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX. Conférence du 18 mars 1911.

Nous diviserons donc la préparation des cétones  $\gamma$ -halogénées en deux groupes : cétones dont le radical non halogéné est acyclique (radical éthyle) et cétones à second radical cyclique (phényle, *p*-tolyle).

# I. — CÉTONES A RADICAL NON HALOGÉNÉ ACYCLIQUE.

ESSAI DE PRÉPARATION DES CÉTONES PAR CONDENSATION à 0°. — Nous nous sommes d'abord placé dans les conditions les plus fréquentes pour la préparation des composés cétoniques, c'est-à-dire en réalisant la condensation avec les chlorures d'acides à 0°.

L'iodure de zinc éthyle a été préparé à l'aide des proportions suivantes :

|                              |                 |
|------------------------------|-----------------|
| Iodure d'éthyle.....         | 39 <sup>g</sup> |
| Couple zinc-cuivre.....      | 35              |
| Acétate d'éthyle absolu..... | 7,5             |
| Toluène.....                 | 15              |

On ajoute à nouveau 15<sup>g</sup> de toluène à la fin de l'opération. Nous avons fait agir sur ce dérivé 31<sup>g</sup> de chlorure de  $\gamma$ -chloro-*n*-valéryle, ce qui correspond à un excès de 25 pour 100 de dérivé organométallique mixte. On place ce dernier dans un ballon refroidi dans l'eau glacée, et l'on y fait tomber peu à peu le chlorure d'acide dissous dans son poids de toluène sec, en agitant constamment. On peut vérifier que la condensation a lieu en retirant le ballon du bain glacé : on perçoit à la main un fort échauffement à chaque addition du chlorure. Vers la fin de l'opération, le liquide contenu dans le ballon s'épaissit et prend une teinte brune. Tout le chlorure ayant été ajouté, on abandonne le mélange, pendant une dizaine de minutes, jusqu'à ce que l'odeur caractéristique du chlorure d'acide ait complètement disparu.

On décompose ensuite en ajoutant de l'eau goutte à

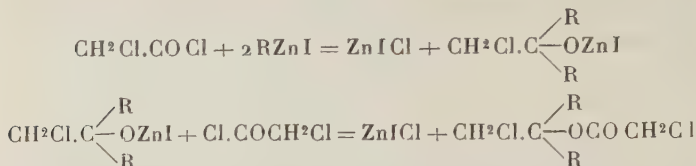
goutte, à 0°; cette décomposition ne nous a pas fourni de précipité d'oxyde de zinc hydraté, ce qui indique l'absence d'un excès de dérivé organozincique mixte libre.

On acidifie par l'acide sulfurique étendu et l'on décante la portion aqueuse. La solution toluénique obtenue est débarrassée de toute trace de zinc par deux agitations avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. On lave ensuite à l'eau, au bicarbonate de potassium en solution saturée, puis à l'hyposulfite de sodium très étendu, pour détruire les petites quantités d'iode libre, et enfin à l'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on chasse le toluène en distillant au bain-marie, dans le vide, à une température de 40°.

Le résidu, assez peu mobile, fournit, par fractionnement dans le vide, d'abord un liquide bouillant à 79°-81° sous 13<sup>mm</sup> en prenant une coloration bleue. Ce composé renferme de chlore et réagit sur le chlorhydrate de semicarbazide; il est constitué par la cétone  $\gamma$ -chlorée cherchée. Le rendement est de 4%, c'est-à-dire à peine 15 pour 100 de la théorie. Outre cette cétone, on obtient un ensemble de produits distillant de 150° à 170° sous la même pression, en se colorant en brun et en se décomposant partiellement, et qui laissent, comme résidu, une quantité notable de composés goudronneux. De cette portion, on peut isoler environ 5% à 6% d'un composé bouillant à 152-154° sous 11<sup>mm</sup> et renfermant du chlore.

Il résulte de cet essai que la condensation du chlorure d'acide  $\gamma$ -chloré avec l'iodure de zinc-éthyle, à 0°, fournit une réaction anormale. Or, M. E.-E. Blaise a observé que les chlorures d'acides  $\alpha$ -chlorés donnent aussi naissance à une réaction anormale et qu'il se produit principalement, dans ce cas, l'éther-sel  $\alpha$ -chloré d'un alcool tertiaire chloré résultant d'une action plus avancée du dérivé organozincique mixte. Par exemple, le chlorure de

chloracétyle fournit les réactions suivantes :



Le composé précédemment isolé répond vraisemblablement à une constitution analogue. On retrouve le même produit, en petite quantité, lorsqu'on soumet au fractionnement le résidu de la préparation des cétones  $\gamma$ -chlorées, suivant le procédé que nous décrivons plus loin. Dans le cas du chlorure de  $\gamma$ -chlorovaléryle, le composé diffère de l'éther dichloré prévu par une molécule d'hydracide en moins. Au contraire, dans le cas de l'acide  $\gamma$ -chlorobutyrique, on peut isoler du produit supérieur l'éther dichloré attendu.

*Produit supérieur* (I) de la préparation de la  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone. Il bout à 153°-155° sous 11<sup>mm</sup> et constitue un liquide qui se colore en jaune.

*Analyse.* — Substance, 0,3541; AgCl, 0,1925.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>14</sup> H <sup>25</sup> O <sup>2</sup> Cl |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 13,44   | 13,61                                                             |

En saponifiant ce composé (portion bouillant à 150°-160° sous 11<sup>mm</sup>), on obtient deux produits. On effectue la saponification en chauffant le corps avec son poids de posasse caustique en solution dans l'alcool, pendant 2 heures, à l'ébullition à reflux, au bain-marie. Après avoir repris par l'eau et éliminé l'alcool en distillant dans le vide, au bain-marie, vers 25° on épuise la solution restante à l'éther. La solution éthérée, séchée sur le sulfate de sodium, fournit, après distillation de l'éther, un résidu neutre, bouillant à 88°-89° sur 14<sup>mm</sup>; ce composé réduit le permanganate de potassium en solution aqueuse



et réagit sur l'isocyanate de phényle en conduisant à une huile incristallisable. L'analyse lui assigne la formule d'un alcool  $C^9H^{18}O$ .

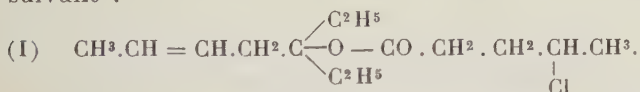
*Analyse.* -- Substance, 0,1646;  $CO_2$ , 0,4562;  $H_2O$ ; 0,1904.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour $C^9H^{18}O$ . |
|------------------|---------|--------------------------------|
| Cl pour 100..... | 75,61   | 75,9                           |
| H    »    .....  | 12,94   | 12,78                          |

Cet alcool, dont l'étude n'a pu être poursuivie, par suite du mauvais rendement dans la formation du produit chloré qui lui donne naissance, semble être un mélange d'isomères.

Le second produit de la saponification s'obtient en acidifiant la solution alcaline, à 0°, par de l'acide sulfurique à 50 pour 100; on épuise à l'éther et l'on sèche la solution étherée sur le sulfate de sodium. Le résidu, bouillant à 84°-85° sous 13<sup>mm</sup>,5, est constitué par de la  $\gamma$ -valérolactone; l'identification a été faite par transformation en l'hydrazinolactone correspondante qui fond bien à 61° (1).

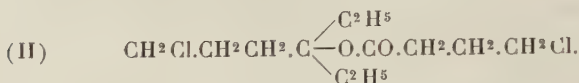
Le résultat de la saponification nous conduit à admettre que le composé isolé est formé principalement par l'éther suivant :



*Produit supérieur (II)* de la préparation de la  $\gamma$ -chloropropyléthylcétone : en accumulant les résidus de la préparation de cette cétone, et en fractionnant sous pression réduite, nous avons pu, dans ce cas, isoler un produit bouillant à 172°-174° sous 19<sup>mm</sup> et répondant, d'après le dosage du chlore, à la formule de l'éther  $\gamma$ -chlorobu-

(1) E.-E. BLAISE et A. LUTTRINGER, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIII, 1905, p. 1101.

tyrique du  $\gamma$ -chloropropyldiéthylcarbinol :



C'est un liquide légèrement coloré en brun : le rendement est très faible.

*Analyse.* — Substance, 0,2969;  $\text{NO}^3\text{Ag}$ , 0,5130;  $\text{AmSCy} \frac{\text{N}}{10}$  en retour,  $7^{\text{cm}^3}$ , 9.

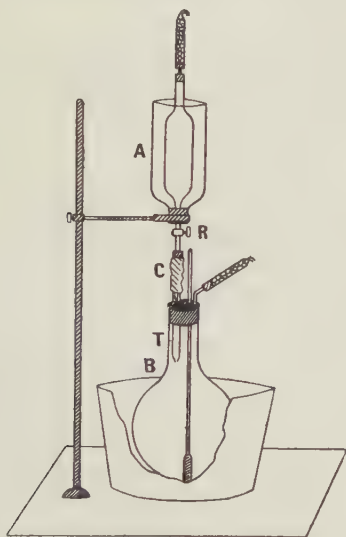
|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^2\text{Cl}^2$ . |
|------------------|---------|---------------------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 26,5    | 26,3                                                                |

PRÉPARATION NORMALE DES CÉTONES  $\gamma$ -HALOGÉNÉES. — On obtient de bons rendements quand on opère la condensation, non plus à  $0^\circ$ , mais à une température maintenue entre  $-15^\circ$  et  $-20^\circ$ . Nous avons reconnu, en outre, qu'il était préférable, au point de vue du rendement, de verser la solution toluénique du dérivé organométallique dans le chlorure d'acide en solution dans le toluène. L'appareil qui nous a servi est constitué de la façon suivante : le dérivé organométallique mixte est placé dans une ampoule A prolongée à sa partie inférieure par un tube droit portant un robinet R. Cette ampoule est entourée d'un manchon dans lequel on placera un mélange réfrigérant. Le liquide qu'elle contient est à l'abri de l'humidité atmosphérique grâce à une colonne à chlorure de calcium.

D'autre part, le chlorure d'acide en solution toluénique est placé dans un ballon B, dont le bouchon est percé de trois trous laissant passage :  $1^\circ$  à un tube de verre T de diamètre supérieur à celui du tube à robinet R;  $2^\circ$  à un thermomètre à alcool dont le réservoir plonge dans le liquide du ballon;  $3^\circ$  à une colonne à chlorure de calcium qui met l'intérieur du ballon en équilibre de pression avec l'atmosphère, tout en le protégeant de l'humidité.

Les deux parties de l'appareil sont réunies par un tube

de caoutchouc C fixé d'une part à un bouchon situé sous le robinet R et, d'autre part, au large tube de verre T. On réalise, de la sorte, un appareil clos, dont la partie inférieure peut être agitée énergiquement, grâce à l'élasticité de la liaison en caoutchouc. Il faut s'arranger de manière que l'extrémité du tube à robinet R pénètre



à l'intérieur du tube T, pour que le liquide de l'ampoule ne vienne pas au contact du tube de caoutchouc.

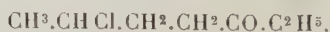
Pour maintenir la température entre les limites indiquées on fait usage d'un mélange réfrigérant formé de 2 parties de glace en petits morceaux pour une partie de sel marin; en opérant sur 3<sup>kg</sup> ou 4<sup>kg</sup> du mélange, on peut obtenir, à l'intérieur du bain, une température comprise entre  $-18^{\circ}$  et  $-20^{\circ}$  pendant plus d'une heure.

On commence par refroidir le dérivé organométallique mixte et la solution toluénique du chlorure à  $-20^{\circ}$  en plaçant le mélange réfrigérant précédent dans le manchon qui entoure l'ampoule A, et en plongeant également

le ballon dans une grande masse du même mélange, contenu dans une terrine. On verse ensuite une petite quantité du liquide renfermé dans l'ampoule; il se produit immédiatement, dans le ballon, une coloration brune et un brusque échauffement qu'indique le thermomètre. En agitant le mélange énergiquement au sein du bain de refroidissement, on maintient la température inférieure à  $-15^{\circ}$  et l'on voit la coloration brune disparaître. On continue l'addition du dérivé organozincique mixte en agitant constamment, et en réglant la vitesse d'écoulement de façon à ne pas laisser la température s'élever au-dessus de  $-15^{\circ}$ .

L'addition terminée, on abandonne le mélange à lui-même, jusqu'à disparition complète de l'odeur du chlorure d'acide; ce résultat est atteint presque immédiatement. On décompose aussitôt par l'eau, ajoutée goutte à goutte, à  $0^{\circ}$ . Il se dégage, en général, à ce moment, un peu d'éthane, et il se précipite en même temps de l'oxyde de zinc; on redissout ce dernier par addition d'acide sulfurique à 20 pour 100. Le liquide s'est séparé en deux couches; on décante la couche aqueuse inférieure, et l'on traite la solution toluénique, comme nous l'avons indiqué plus haut, par des lavages successifs au sulfate d'ammoniaque en solution aqueuse concentrée, à l'eau, au bicarbonate de potassium en solution saturée, à l'hyposulfite de sodium en solution très étendue et, enfin, à l'eau. La solution toluénique est séchée sur le sulfate de sodium anhydre et le toluène chassé par distillation au bain-marie, dans le vide, à une température de  $30^{\circ}$ - $35^{\circ}$ . On obtient la cétone chlorée en fractionnant le résidu sous pression réduite.

$\gamma$ -CHLORO-*n*-BUTYL-ÉTHYLCÉTONE



On condense 53<sup>g</sup> ( $1^{\text{mol}}$ ) de chlorure de  $\gamma$ -chloro-*n*-valé-

ryle, en solution dans son poids de toluène, avec  $1^{\text{mol}} \frac{1}{3}$  d'iode de zinc éthyle préparé à l'aide des proportions suivantes :

|                            |                                 |
|----------------------------|---------------------------------|
| Iodure d'éthyle.....       | 70 <sup>g</sup>                 |
| Couple zinc-cuivre.....    | 63                              |
| Éther acétique absolu..... | 14                              |
| Toluène.....               | 28 (+ 28 <sup>g</sup> à la fin) |

En fractionnant le produit brut de la condensation, on recueille la cétone chlorée principalement entre 80° et 82° sous 14<sup>mm</sup>. Le point d'ébullition s'élève lorsque distillent les dernières gouttes, par suite de la présence d'un résidu à point d'ébullition beaucoup plus élevé. On constate, en même temps, que les dernières portions qui distillent prennent une coloration bleue intense, comparable à celle des solutions concentrées de sulfate de cuivre. Le rendement en cétone  $\gamma$ -chlorée est de 32%, soit 77 pour 100 de la théorie.

Dans l'appareil distillatoire, il reste 8% d'un résidu à moitié goudronneux, brun noir; si l'on accumule les résidus des différentes opérations, on peut en retirer, par distillation fractionnée, le même produit supérieur que fournit la condensation à 0°.

La  $\gamma$ -chloro-*n*-butyl-éthylcétone rectifiée, constitue un liquide très mobile, possédant une odeur éthérée assez agréable et bouillant sans décomposition à 79° sous 13<sup>mm</sup>. Incolore au moment de la distillation, si l'on en excepte les dernières gouttes, elle se colore généralement au bout de quelques heures en vert peu intense; la coloration vire à la longue au bleu, puis au bout de 2 ou 3 jours devient, brun noir, ce qui est la coloration définitive. Il n'en résulte, d'ailleurs, aucune altération appréciable, et l'on retrouve intégralement le produit primitif en redistillant dans le vide. Cette cétone ne fournit pas de combinaison avec le bisulfite de sodium.

*Analyse.* — Substance, 0,1873; CO<sup>2</sup>, 0,3878; H<sup>2</sup>O, 0,1527. — Substance, 0,2954; NO<sup>3</sup> Ag, 0,5097; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 10<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 4.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>12</sup> OCl. |
|-----------------|---------|-----------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 56,47   | 56,55                                               |
| H   ".....      | 9,10    | 8,83                                                |
| Cl   ".....     | 23,5    | 23,8                                                |

SEMICARBAZONE. — On l'obtient en agitant 3<sup>s</sup> (1<sup>mol</sup>) de cétone chlorée avec une solution concentrée de 2<sup>s</sup>, 4 (1<sup>mol</sup> + 10 pour 100) de chlorhydrate de semicarbazide renfermant un excès d'acétate de sodium. Au bout de 2 heures, on essore, on lave avec un peu d'eau et l'on sèche le produit dans le vide sulfurique. Par cristallisation de sa solution dans l'alcool tiédi vers 50°, on obtient des feuilletts blancs, nacrés, fondant à 129°-129°,5. La semicarbazone est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther acétique à froid, mais s'y dissout à chaud : elle est très soluble à froid dans le chloroforme. Elle s'altère à la longue en jaunissant légèrement.

*Analyse.* — Substance, 0,0730; V, 13<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 3, à 20°; H (corr.), 732<sup>mm</sup>. — Substance, 0,4352; NO<sup>3</sup> Ag, 0,5517; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 4.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> ON <sup>3</sup> Cl. |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 20,53   | 20,48                                                              |
| Cl   ".....     | 17,15   | 17,23                                                              |

La *p*-nitrophénylhydrazine fournit un dérivé huileux incristallisable.

#### γ-CHLOROPROPYL-ÉTHYLCÉTONE



On condense 42<sup>s</sup> (1<sup>mol</sup>) de chlorure de γ-chlorobutyryle avec 1<sup>mol</sup>,25 d'iodure de zinc-éthyle préparé à l'aide



des proportions suivantes :

|                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Iodure d'éthyle.....         | 62 <sup>g</sup>                 |
| Couple zinc-cuivre.....      | 56                              |
| Acétate d'éthyle absolu..... | 12                              |
| Toluène.....                 | 24 (+ 24 <sup>g</sup> à la fin) |

En réunissant les produits bruts provenant de quatre condensations identiques, nous avons obtenu 115<sup>g</sup> d'un liquide bouillant de 75° à 80° sous 13<sup>mm</sup>, en se colorant à la fin en violet assez intense. Il reste dans l'appareil distillatoire 18<sup>g</sup> à 20<sup>g</sup> d'un mélange à point d'ébullition élevé, d'où l'on peut retirer, en petite quantité, l'éther dichloré précédemment signalé (p. 407). Le rendement en cétone est de 72 pour 100 du rendement théorique.

La  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone bout à 80°-80°,5 sous 17<sup>mm</sup> en fournissant, sauf pour les premières et les dernières gouttes, un liquide incolore, mobile, très réfringent, possédant une odeur assez agréable. Elle se colore spontanément en rouge violacé, puis en brun noir. Elle ne fournit pas non plus de combinaisons avec le bisulfite de sodium.

*Analyse.* — Substance, 0,1889; CO<sub>2</sub>, 0,3683; H<sub>2</sub>O, 0,1405. — Substance, 0,5206; Ag Cl, 0,5460.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> O Cl. |
|-----------------|---------|------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 53,19   | 53,5                                                 |
| H » .....       | 8,31    | 8,23                                                 |
| Cl » .....      | 25,95   | 26,36                                                |

SEMICARBAZONE. — Action de 2<sup>g</sup>,6 (1<sup>mol</sup>) de cétone chlorée sur une solution de 2<sup>g</sup>,4 (1<sup>mol</sup>,1) de chlorhydrate de semicarbazide dans une liqueur aqueuse concentrée d'acétate de sodium. On essore le produit solide, on le lave à l'eau et on le sèche dans le vide sulfurique. La semicarbazone peut être purifiée par cristallisation dans l'acétate d'éthyle absolu et tiède, additionné d'une très petite quantité d'alcool; par refroidissement, il se

précipite des feuillets incolores, fondant à 118°. Cette semicarbazone s'altère à la longue en donnant un produit légèrement pâteux et qui ne possède plus de point de fusion net.

*Analyse.* — Substance, 0,0590; V, 11<sup>cm</sup>³, 05, à 13°; H (corr.), 751<sup>mm</sup>. — Substance, 3125; NO<sup>3</sup>Ag, 0,5008; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 13<sup>cm</sup>³, 05.

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> ON <sup>3</sup> Cl. |
|---------------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100.....     | 22,15   | 21,98                                                              |
| Cl    »       ..... | 18,67   | 18,51                                                              |

*p*-NITROPHÉNYLHYDRAZONE. — On dissout la *p*-nitrophénylhydrazine dans l'acide acétique pur, en tiédissant et l'on ajoute quelques gouttes d'eau pour éviter la formation du dérivé acétylé; on agite cette solution avec un poids de chlorée légèrement inférieur à la cétone quantité équimoléculaire. La *p*-nitrophénylhydrazone se précipite au bout de quelques instants; on essore, on lave à l'acide acétique étendu et l'on dessèche le produit dans le vide sulfurique. Après deux cristallisations dans l'acool tiède, on obtient le dérivé pur sous forme de cristaux brillants, de couleur rouge brique, fournissant une poudre jaune et fondant à 106°-107°. Ce dérivé s'altère à la longue en se résinifiant.

*Analyse.* — Substance, 0,0872; V, 12<sup>cm</sup>³, 5 à 24°; H (corr.), 731<sup>mm</sup>. — Substance, 0,5542; NO<sup>3</sup>Ag, 0,5031; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour 9<sup>cm</sup>³, 35.

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>12</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> N <sup>3</sup> Cl. |
|---------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100.....     | 15,86   | 15,63                                                                             |
| Cl    »       ..... | 12,96   | 13,15                                                                             |

#### γ-BROMO-*n*-BUTYL-ÉTHYLCÉTONE



On fait agir, entre ---15° et ---20°, 1<sup>mol</sup>,25 d'iodure de

zinc-éthyle préparé à l'aide des proportions suivantes :

|                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Iodure d'éthyle .....        | 69 <sup>g</sup>                 |
| Couple zinc-cuivre.....      | 62                              |
| Acétate d'éthyle absolu..... | 13                              |
| Toluène sec .....            | 26 (+ 26 <sup>g</sup> à la fin) |

sur 1<sup>mol</sup> (64<sup>g</sup>) de chlorure de  $\gamma$ -bromo-*n*-valéryle en solution dans son poids de toluène sec. Le produit brut de la réaction fournit, par fractionnement dans le vide, 28<sup>g</sup> de cétone bromée bouillant entre 89° et 95° sous 12<sup>mm</sup>; au delà de ce point, il commence à se dégager d'épaisses fumées blanches et le liquide qui distille se colore en bleu foncé. On arrête la distillation à ce moment; on obtient ainsi un résidu indistillable pesant 10<sup>g</sup>. Le rendement en cétone bromée atteint environ 50 pour 100.

La  $\gamma$ -bromobutyl-éthylcétone bout à 88°-89° sous 11<sup>mm</sup>, à peu près sans décomposition, mais en se colorant en bleu vert assez intense. Cette coloration vire, à la longue, au bleu violacé, puis au noir. La cétone bromée est moins stable que la cétone chlorée correspondante: elle se résinifie partiellement, à la longue, et laisse, quand on la rectifie, un résidu indistillable plus ou moins important. La densité de la cétone  $\gamma$ -bromée est supérieure à celle de l'eau.

*Analyse.* — Substance, 0,2062; NO<sup>3</sup> Ag, 0,4441; Am SCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 35.

|                   | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> OBr. |
|-------------------|---------|-----------------------------------------------------|
| Br pour 100 ..... | 41,75   | 41,42.                                              |

SEMICARBAZONE. — Action de 3<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de cétone  $\gamma$ -bromée sur une solution concentrée d'acétate de sodium dans laquelle on a dissous 2<sup>g</sup>,1 (1<sup>mol</sup>,1) de chlorhydrate de semicarbazide. Après dessiccation, on purifie par cristallisation dans un peu d'alcool tiède.

On obtient des assemblages de très petits feuillets

blancs, mats. Ce solide, chauffé lentement, se ramollit dès la température de  $112^{\circ}$  et il fond au bloc Maquenne vers  $120^{\circ}$  en un liquide pâteux. Le point de fusion instantanée sur le bloc est environ à  $142^{\circ}$ , avec formation d'une huile bien liquide, jaune, qui se décompose presque aussitôt.

*Analyse.* — Substance, 0,0830 ; V,  $12^{\text{cm}^3}$ ,8 à  $23^{\circ}$  ; H (corr.), 73,1<sup>mm</sup>. — Substance, 0,4674 ;  $\text{NO}^3\text{Ag}$ , 0,5018 ;  $\text{AmSCy} \frac{\text{N}}{10}$  en retour,  $10^{\text{mm}^3}$ ,6.

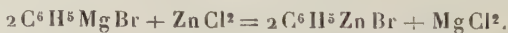
|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{ON}^3\text{Br}$ . |
|--------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
| N pour 100.....    | 17,18   | 16,92                                                           |
| Br   "       ..... | 32,28   | 32,0                                                            |

La *p*-nitrophénylhydrazine fournit un composé huileux incristallisable.

## II. — CÉTONES $\gamma$ -CHLORÉES A RADICAL NON CHLORÉ CYCLIQUE.

Ces cétones s'obtiennent en condensant les chlorures d'acides  $\gamma$ -chlorés avec des dérivés organozinciques mixtes  $\text{R-Zn-Br}$ , dans lesquels R désigne un radical carboné monovalent cyclique. La préparation de ces dérivés organozinciques mixtes à radical cyclique a été indiquée en détail par M. E.-E. Blaise et nous ne ferons ici qu'en rappeler le principe.

On commence par préparer le dérivé organomagnésien mixte correspondant  $\text{RMgBr}$  à la façon habituelle, puis on le décompose par la quantité équimoléculaire de chlorure de zinc en solution dans l'éther anhydre :

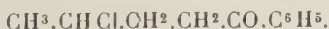


L'opération terminée, on ajoute à la masse une quantité de toluène sec représentant 5<sup>mol</sup> pour 1<sup>mol</sup> du dérivé  $\text{R-Zn-Br}$ , et l'on chasse l'éther en faisant le vide, à une température de  $20^{\circ}$  environ. Il est nécessaire d'éliminer l'éther complètement et l'on s'arrête dès que le toluène

commence à distiller. On obtient alors le dérivé organozincique mixte sous forme d'un solide blanc, grenu, en suspension dans le toluène. Pour la préparation des cétones, on doit calculer les proportions de façon à obtenir un excès de dérivé organométallique mixte de 50 pour 100 par rapport au chlorure d'acide.

La réaction de condensation de ces dérivés arylés avec les chlorures d'acides  $\gamma$ -chlorés est beaucoup moins vive qu'avec les dérivés à radical acyclique. Elle s'effectue en versant peu à peu le chlorure, dissous dans son poids de toluène sec, dans le dérivé organozincique mixte en suspension dans le toluène, en agitant constamment au sein de l'eau à 0°. On voit le précipité disparaître en partie. L'addition terminée, on attend que l'odeur de chlorure ait disparu complètement, puis on décompose par l'eau, ajoutée goutte à goutte, à 0°. Le précipité d'oxyde de zinc qui se forme est redissous au moyen d'acide sulfurique étendu; on obtient ainsi deux couches liquides. On décante la solution toluénique qu'on soumet à la série habituelle des lavages : solution de sulfate d'ammoniaque, eau, solutions de bicarbonate de potassium, d'hyposulfite de sodium très étendue, enfin eau. On sèche sur le sulfate de sodium sec et l'on chasse le toluène par distillation, dans le vide, au bain-marie vers 30°-35°.

### $\gamma$ -CHLORO-*n*-BUTYL-PHÉNYLCÉTONE



Le bromure de zinc-phényle est préparé à l'aide des proportions suivantes :

|                                       |                 |                                              |
|---------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|
| Bromobenzène.....                     | 62 <sup>g</sup> |                                              |
| Magnésium .....                       | 10,5            |                                              |
| Éther anhydre.....                    | 70              |                                              |
| Solution éthérée de chlorure de zinc. | 112             | (soit 52 <sup>g</sup> de ZnCl <sup>2</sup> ) |
| Addition de toluène sec.....          | 184             |                                              |

La condensation est effectuée avec 32<sup>g</sup> de chlorure de  $\gamma$ -chloro-*n*-valéryle, en solution dans 35<sup>g</sup> de toluène sec. On obtient finalement 42<sup>g</sup> de produit brut, restant liquide à  $-15^{\circ}$ . Pour le purifier, nous avons d'abord eu recours à la distillation, en opérant sur quelques grammes : le produit obtenu bout presque entièrement de  $142^{\circ}$  à  $148^{\circ}$  sous 9<sup>mm</sup>,5, sans accuser de décomposition au manomètre et en laissant un résidu très faible. Cependant le produit n'est pas pur, car plusieurs dosages de chlore, effectués sur le liquide distillé, ont indiqué une teneur moyenne de 12,6 pour 100 de chlore, au lieu de 18 pour 100, chiffre théorique. On trouve, en particulier, comme impureté, un peu de diphényle, entraîné lors de la distillation, et qui provient de la préparation du bromure de zinc-phényle.

Nous avons pu obtenir la cétone chlorée pure en passant par l'intermédiaire de la semicarbazone correspondante. On dissout 1<sup>mol</sup>,1 de chlorhydrate de semicarbazide dans le moins possible d'eau, et l'on ajoute peu à peu à cette solution 0<sup>mol</sup>,5 de carbonate de potasse en solution aqueuse concentrée : le chlorhydrate reste en excès et l'on évite ainsi la présence d'un excès d'alcali. On ajoute un poids de produit à transformer représentant 1<sup>mol</sup>, en le comptant comme cétone chlorée pure. Le mélange est rendu homogène par addition de la quantité minima d'alcool. La semicarbazone se précipite complètement au bout de 2 jours; on chasse l'alcool dans le vide et l'on essore le produit solide qu'on lave à l'eau. Après dessiccation dans le vide sulfurique, on purifie la semicarbazone par cristallisation dans l'alcool absolu tiède.

Pour régénérer la cétone chlorée, on hydrolyse la semicarbazone à l'aide d'acide chlorhydrique concentré : le mélange du dérivé solide et de l'acide, formant une bouillie claire, est tiédi au bain de vapeur, jusqu'à disparition



complète de la semicarbazone. La cétone chlorée se rassemble en une couche huileuse à la surface. Après refroidissement, on épuise à l'éther, on lave la solution étherée au bicarbonate de potassium, puis à l'eau et on la sèche sur le sulfate de sodium. L'éther est ensuite évaporé, dans le vide, à la température ordinaire, et l'on chauffe le résidu, au bain-marie, vers 40°-45° dans le vide, pour éliminer toute trace d'humidité. On obtient ainsi la  $\gamma$ -chlorobutyl-phénylcétone sous forme d'un liquide incristallisable, assez mobile, légèrement coloré en brun rouge et doué d'une odeur faible, mais assez agréable. Elle ne fournit pas de combinaison bisulfite.

*Analyse.* — Substance, 0,2214;  $\text{NO}^3\text{Ag}$ , 0,4852;  $\text{AmSCy} \frac{\text{N}}{10}$  en retour, 17<sup>cm</sup>3, 35.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{OCl}$ . |
|------------------|---------|----------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 17,93   | 18,03                                                    |

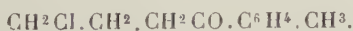
La  $\gamma$ -chlorobutyl-phénylcétone bout à 155°-156° sous 15<sup>mm</sup>, avec légère décomposition.

**SEMICARBAZONE.** — Préparée et purifiée comme nous venons de l'indiquer, la semicarbazone se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, formée de très petites paillettes et fondant à 123°. Elle est assez soluble dans le chloroforme, se dissout facilement dans l'acétone à chaud et reste insoluble dans le benzène.

*Analyse.* — Substance, 0,0814; V, 12<sup>cm</sup>3,2 à 20°; H (corr.), 738<sup>mm</sup>. — Substance, 0,5175;  $\text{AgCl}$ , 0,2935.

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{ON}^3\text{Cl}$ . |
|---------------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100.....     | 16,94   | 16,62                                                              |
| Cl    »       ..... | 14,02   | 13,98                                                              |

#### $\gamma$ -CHLOROPROPYL-*p*-TOLYLCÉTONE



On commence par préparer le bromure de zinc-*p*-tolyle à

l'aide des proportions suivantes :

|                                           |                 |
|-------------------------------------------|-----------------|
| <i>p</i> -bromotoluène .....              | 68 <sup>g</sup> |
| Magnésium .....                           | 9,6             |
| Éther absolu .....                        | 70              |
| Solution étherée de chlorure de zinc..... | 116             |
| Toluène sec.....                          | 185             |

et l'on effectue la condensation avec 28<sup>g</sup> de chlorure de  $\gamma$ -chlorobutyryle, en opérant comme dans le cas précédent. On obtient finalement 38<sup>g</sup> de produit brut; si celui-ci était formé par la cétone chlorée pure, le rendement serait quantitatif. En réalité, le corps renferme une quantité notable de ditolyte provenant de la préparation du bromure de zinc-*p*-tolyle; en effet, en refroidissant dans un mélange de glace et de sel, on obtient facilement des cristaux qui fondent à 118°-119°, ce qui est le point de fusion du ditolyte (1).

Pour isoler la cétone pure, comme elle ne fournit pas de combinaison avec le bisulfite de sodium, nous l'avons transformée en semicarbazone. On ajoute 30<sup>g</sup> du produit brut précédent à une solution de 18<sup>g</sup> de chlorhydrate de semicarbazide dans trois fois son poids de la liqueur saturée d'acétate de sodium, et l'on rend le mélange homogène en ajoutant la quantité d'alcool strictement nécessaire. La semicarbazone commence à se précipiter au bout de 2 heures, et la précipitation est complète après un jour de repos. On essore le produit solide, on le lave à l'eau et on le sèche dans le vide sulfurique. Pour purifier la semicarbazone, nous nous sommes contenté de la laver abondamment avec de l'éther de pétrole 30°-60° dans lequel elle est insoluble, et qui dissout, au contraire, le ditolyte. On obtient 24<sup>g</sup> d'une poudre cristalline blanche fondant, sans autre purification, vers 184°. Le rendement

---

(1) L. PICARD, *Thèse de doctorat de l'Université de Nancy*, 1910, p. 30.

de la préparation de la cétone chlorée, calculé d'après le poids de la semicarbazone obtenue, est de 59 pour 100.

Il ne reste plus qu'à hydrater la semicarbazone : les 24<sup>g</sup> de ce produit sont additionnés de 60<sup>g</sup> d'acide chlorhydrique concentré et l'on tiédit doucement au bain-marie. Après une heure de chauffage, la cétone chlorée régénérée se rassemble à la surface en une couche huileuse, légèrement colorée en brun. On additionne d'eau, puis on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec un peu de bicarbonate de potassium en solution aqueuse saturée, puis à l'eau, et séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther dans le vide, on obtient un résidu qui cristallise facilement; le produit peut être purifié par dissolution dans l'éther de pétrole 30°-60° bouillant et refroidissement à 0°, mais on obtient ainsi des feuilletts conservant une couleur gris verdâtre, même après plusieurs cristallisations.

La  $\gamma$ -chloropropyl-*p*-tolylcétone distille à 176° sous 23mm, avec une légère décomposition, manifestée par l'apparition de fumées blanches; si l'on élimine les premières gouttes colorées en brun, on obtient un liquide limpide, parfaitement incolore, qui cristallise par refroidissement en paillettes blanches. On obtient la cétone chlorée tout à fait pure en la faisant cristalliser une dernière fois dans l'éther de pétrole 30°-60° bouillant et refroidissant la dissolution à 0°. Elle constitue des feuilletts blancs, très légers, fondant à 33°,5. Ce composé est isomère de la  $\gamma$ -chlorobutyl-phénylcétone.

*Analyse.* — Substance, 0,2003; NO<sup>3</sup>Ag; 0,1414; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 15<sup>cm</sup>3,7.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>11</sup> H <sup>13</sup> OCl. |
|------------------|---------|------------------------------------------------------|
| Cl pour 100..... | 18,2    | 18,03                                                |

SEMICARBAZONE. — On purifie la semicarbazone ob-

tenue précédemment en la dissolvant dans le moins possible d'acétone bouillante; on obtient de petites aiguilles incolores peu solubles dans l'alcool et le chloroforme, solubles dans l'acétate d'éthyle à chaud. Chauffée lentement, la semicarbazone fond à 182° en brunissant fortement; par projection sur le bain de mercure préalablement chauffé, elle fond instantanément à 186° en donnant un liquide limpide, incolore, qui brunit au bout de quelques instants, en se décomposant.

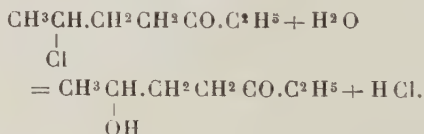
*Analyse.* — Substance, 0,0774; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>,8 à 25°; H (corr.), 734<sup>mm</sup>. — Substance, 0,4969; NO<sup>3</sup>Ag, 0,4891; AmSCy  $\frac{N}{10}$  en retour, 9<sup>cm</sup><sup>3</sup>,30.

|                     | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>12</sup> H <sup>16</sup> ON <sup>3</sup> Cl |
|---------------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100 .....    | 16,86   | 16,62                                                              |
| Cl    »       ..... | 13,90   | 13,98                                                              |

## CHAPITRE II.

### Hydrolyse des cétones $\gamma$ -chlorées acycliques; cétones-alcools- $\gamma$ , $\gamma$ -glycols.

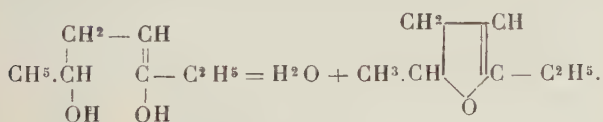
Les cétones  $\gamma$ -chlorées acycliques se laissent facilement hydrolyser, par action de l'eau à 100°, et se transforment en cétones-alcools- $\gamma$  correspondantes :



On chauffe à l'ébullition, à reflux, le mélange de 20<sup>g</sup> de la cétone chlorée avec dix fois son poids d'eau; après environ 1 heure et demie, la couche huileuse superficielle a complètement disparu et l'eau s'est teintée très légèrement en jaune. On neutralise ensuite la solution obtenue

en ajoutant peu à peu du carbonate de potassium solide. L'hydrolyse s'effectue quantitativement et l'on peut s'en assurer en opérant la neutralisation en présence d'un réactif indicateur; on constate qu'il faut employer la quantité de carbonate calculée théoriquement pour neutraliser l'acide chlorhydrique libre.

Pour extraire la cétone-alcool, très soluble dans l'eau, on ajoute du carbonate de potassium jusqu'à saturation, et la cétone se sépare à la surface en une couche huileuse jaune. On épuise à l'éther et l'on sèche la solution éthérée sur le carbonate de potassium. Après avoir éliminé l'éther, par distillation au bain de vapeur, on fractionne le résidu, dans le vide. On constate en général, pendant la distillation, que le point d'ébullition n'est pas fixe, mais s'abaisse par instants de plusieurs degrés, en même temps que le manomètre indique une légère décomposition. On observe aussi, surtout au début, la condensation, sur les surfaces froides, d'un produit beaucoup plus volatil et qui est entraîné en grande partie dans la trompe. Ces particularités correspondent à une anhydrisation, sous l'action de la chaleur : la fonction alcool en  $\gamma$  réagit sur la forme énolique tautomère de la fonction cétone avec élimination d'eau :



Nous avons préparé également ces anhydrides eux-mêmes et nous les étudierons à la suite des cétones-alcools correspondantes. Ces anhydrides s'altèrent à la longue, probablement par suite d'une polymérisation.

La réduction des cétones-alcools- $\gamma$ , en milieu neutre, au moyen de l'amalgame de sodium à 4 pour 100, nous a permis de préparer des glycols-1.4, composés dont on ne connaît encore qu'un petit nombre de représentants; ces

glycols-1.4 peuvent s'anhydriser facilement en donnant les oxydes correspondants, composés stables qui renferment la chaîne du tétrahydrofurane.

I.  $\gamma$ -OXYPROPYL-ÉTHYLCÉTONE (ALCOOL  $\beta$ -PROPIONYL-PROPYLIQUE)  $\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ . — Cette oxycétone se prépare, comme nous venons de l'indiquer, par action de 200<sup>g</sup> d'eau, à l'ébullition, sur 20<sup>g</sup> de  $\gamma$ -chloropropyl éthylcétone, pendant 1 heure et demie à 2 heures. En distillant le produit obtenu, dans le vide, on observe d'abord le départ d'anhydride, qui se condense en partie, puis la pression redevient sensiblement fixe et la cétone distille de 112° à 115° sous 20<sup>mm</sup>, sans laisser de résidu.

Rectifiée rapidement, la  $\gamma$ -oxypropyl-éthylcétone bout à 115°-116° sous 21<sup>mm</sup> en donnant un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur faible. Elle renferme généralement de petites quantités d'anhydride qui lui communiquent une odeur légèrement camphrée et dont elle ne peut être exempte après distillation. Nous n'avons pu parvenir à isoler la cétone-alcool tout à fait pure; lorsqu'on la maintient pendant quelques instants vers 40° dans le vide, on n'élimine qu'incomplètement l'anhydride et elle s'enrichit peu à peu en produits de polymérisation de ce dernier.

*Analyse.*

|                        | I.     | II.    |
|------------------------|--------|--------|
| Substance.....         | 0,2032 | 0,2157 |
| CO <sup>2</sup> .....  | 0,4768 | 0,5088 |
| H <sup>2</sup> O ..... | 0,1934 | 0,2015 |

Trouvé

|                        | Trouvé |      | Calculé                                              |
|------------------------|--------|------|------------------------------------------------------|
|                        | I.     | II.  | pour C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup> . |
| C pour 100 .....       | 63,98  | 64,3 | 62,05                                                |
| H    »           ..... | 10,61  | 10,4 | 10,44                                                |

ÉTHER ACÉTIQUE  $\text{CH}^2(\text{OCOCH}^3) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ .  
— On mélange 6<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de cétone-alcool avec le même



poids ( $1^{\text{mol}} + 10$  pour 100) d'anhydride acétique; on chauffe pendant 2 heures au bain-marie bouillant, et l'on fractionne dans le vide. L'acétate est obtenu sous forme d'un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur faible, bouillant à  $111^{\circ}$ - $112^{\circ}$  sous  $15^{\text{mm}}$ .

*Analyse.* — Substance, 0,1706;  $\text{CO}_2$ , 0,3800;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1423.

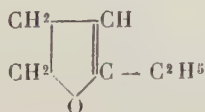
|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ . |
|--------------------|---------|-------------------------------------------------------|
| C pour 100 .....   | 60,72   | 60,76                                                 |
| H    "       ..... | 9,3     | 8,92                                                  |

PHÉNYLURÉTHANE. — A  $2^{\text{g}},5$  ( $1^{\text{mol}}$ ) de cétone-alcool, en solution dans l'éther anhydre, on ajoute, goutte à goutte, en agitant dans l'eau glacée,  $2^{\text{g}},7$  ( $1^{\text{mol}}$  plus 10 pour 100) d'isocyanate de phényle dissous dans son poids d'éther anhydre, puis on abandonne le mélange à l'évaporation lente, à l'abri de l'humidité. Le solide qui se forme est repris par un peu de benzène tiède; on filtre la solution pour séparer la petite quantité de diphenylurée qui a pris naissance et l'on évapore le benzène dans le vide, au bain-marie. Le résidu est purifié par deux cristallisations dans le moins possible de benzène chaud, et la phényluréthane se précipite en petites aiguilles blanches, fondant à  $84^{\circ}$ .

*Analyse.* — Substance, 0,2513; V,  $13^{\text{cm}^3},45$  à  $16^{\circ}$ ; H (corr.),  $738^{\text{mm}}$ .

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{O}^3\text{N}$ . |
|------------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| N pour 100 ..... | 6,13    | 5,97                                                             |

#### ANHYDRIDE OU $\alpha$ -ÉTHYL- $\alpha'$ $\beta'$ -DIHYDROFURANE



La formation d'anhydrides des cétones-alcools-1.4 a été observée pour la première fois par Lipp <sup>(1)</sup> en distillant lentement, à la pression atmosphérique, l'alcool acétopropylique  $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$ , homologue inférieur de la cétone-alcool précédente. Lipp obtint un liquide à point d'ébullition peu élevée, qu'il considéra comme constitué par le mélange des deux formes isomères suivantes :

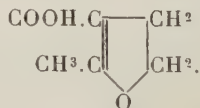


Lipp avait admis l'existence de l'isomère de constitution (II) en considérant ce composé comme identique au produit que lui avait fourni l'action de la potasse caustique sèche sur le bromure de l'alcool acétopropylique ou  $\omega$ -bromopropyl-méthylcétone  $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CH}^2\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$ . Or ce produit est en réalité l'acétyltriméthylène



ainsi que l'ont démontré dans la suite Marshall et Perkin <sup>(2)</sup> en l'identifiant avec le produit de décomposition de l'acide acétyltriméthylènegcarbonique.

Ces auteurs ont démontré, en outre, que la constitution de l'anhydride de l'alcool acétopropylique correspond bien à la formule (I) à l'exclusion de (II) en préparant ce composé par décomposition de l'acide méthylaldéhydropentonecarbonique



<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 1199.

<sup>(2)</sup> *Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 880.

Quant à ce dernier, sa constitution est certaine, car l'acide phényldéhydropentonecarbonique, son homologue phénylé, ne saurait répondre à la constitution (II). Il conduit à la phényldéhydropentone qui est, de même, identique à l'anhydride de l'alcool benzoylpropylique.

Pour isoler l'anhydride de la  $\gamma$ -oxypropyl-éthylcétone, nous avons suivi la méthode de Lipp. La cétone-alcool est d'abord préparée en hydrolysant 13<sup>s</sup>,5 de  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone par ébullition avec dix fois son poids d'eau; le produit brut de la réaction est ensuite soumis à la distillation lente, sous la pression atmosphérique. Entre 95° et 100° il distille un mélange d'anhydride et d'eau; on absorbe l'eau formée en recueillant le mélange dans un ballon renfermant un peu de carbonate de potassium solide, de façon à empêcher la recombinaison des deux produits. La distillation laisse un résidu de 1<sup>re</sup> environ bouillant au-dessous de 115°.

Après dessiccation sur du carbonate de potassium solide, pendant 12 heures, on obtient 5<sup>s</sup> à 6<sup>s</sup> d'un liquide mobile que l'on rectifie. A chaque rectification, sous la pression atmosphérique, on constate qu'il se forme peu à peu des produits qui élèvent constamment le point d'ébullition observé. Après plusieurs distillations, nous n'avons obtenu finalement que 1<sup>re</sup> de liquide bouillant à 109°-110°, en laissant un résidu important qui bout sans point fixe jusqu'à 125°. L'anhydride est donc un produit très altérable.

Ces faits concordent avec ceux que Lipp a observés. Lipp attribuait cette altération à une oxydation, mais l'expérience suivante nous montre que le composé obtenu ne s'oxyde pas avec une telle facilité : nous avons placé l'anhydride de la  $\gamma$ -oxypropyl-éthylcétone au contact d'un volume connu d'oxygène pur, mesuré sur l'eau; après une journée de contact, le volume était resté sensiblement le même. Nous estimons plutôt que l'altération est le fait

d'une polymérisation, mais nous n'avons pu isoler aucun polymère défini.

L' $\alpha$ -éthylidihydrofurane constitue un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur particulière, très pénétrante, rappelant un peu celle du camphre. Il se dissout très lentement dans l'eau, en reformant la cétone-alcool primitive, que l'on peut séparer en saturant l'eau de carbonate alcalin. Ses vapeurs colorent en un beau rouge un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique concentré; il décolore instantanément les solutions aqueuses de permanganate de potassium. En raison de l'altérabilité de ce composé, on doit faire l'analyse rapidement.

*Analyse.* — Substance, 0,1617; CO<sub>2</sub>, 0,4369; H<sub>2</sub>O, 0,1494.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O. |
|--------------------|---------|---------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 73,6    | 73,4                                              |
| H    »       ..... | 10,3    | 10,1                                              |

HEXANEDIOL-1.4 ( $\omega$ -ÉTHYLTÉTAMÉTHYLÈNEGLYCOL)  
CH<sup>2</sup>OH.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH (OH). C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. — Ce glycol s'obtient avec un bon rendement, en réduisant la  $\gamma$ -oxypropyl-éthylcétone au moyen de l'amalgame de sodium à 4 pour 100. On commence par préparer la cétone-alcool en hydrolysant 25<sup>g</sup> de  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone par action de l'eau à l'ébullition, et l'on isole le produit brut sans le distiller. On dissout celui-ci dans 100<sup>g</sup> d'eau et à la dissolution, placée dans une fiole à parois résistantes, on ajoute 100<sup>g</sup> d'amalgame. Au bout de 3 heures environ, quand la réduction se ralentit, on neutralise par l'acide acétique étendu de son volume d'eau, puis on ajoute à nouveau 100<sup>g</sup> d'amalgame. On continue ainsi les additions et neutralisations successives jusqu'à ce que l'on ait ajouté 1<sup>kg</sup> d'amalgame, ce qui représente environ quatre fois la quantité d'hydrogène nécessaire, d'après la théorie. On devra aussi ajouter un peu d'eau, à certains

moments, pour maintenir les produits en dissolution.

La réduction terminée, on neutralise une dernière fois et l'on décante le mercure. Le glycol se rassemble à la surface en une couche huileuse, après que l'on a saturé la solution aqueuse à l'aide de carbonate de potassium solide. On épuise à l'éther, on sèche la solution éthérée sur le carbonate de potassium solide et l'on distille l'éther. On recueille 14<sup>g</sup> de produit pur, sans résidu, ce qui représente un rendement de 60 pour 100, compté à partir de la cétone  $\gamma$ -chlorée.

L'hexanediol-1.4 constitue un liquide incolore, visqueux, bouillant, après rectification, à 134°-135° sous 18<sup>mm</sup>,5 et restant liquide à — 20°. Il se dissout facilement dans l'eau, quand on agite le mélange; il est également très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce glycol retient facilement l'eau et il absorbe assez rapidement l'humidité de l'atmosphère.

*Analyse.*

|                        | I.     | II.    |
|------------------------|--------|--------|
| Substance .....        | 0,2140 | 0,2497 |
| CO <sup>2</sup> .....  | 0,4748 | 0,5535 |
| H <sup>2</sup> O ..... | 0,2318 | 0,2683 |

|                   | Trouvé |       | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> . |
|-------------------|--------|-------|-----------------------------------------------------------------|
|                   | I.     | II.   |                                                                 |
| C pour 100 .....  | 60,51  | 60,45 | 60,96                                                           |
| H   »       ..... | 12,05  | 12,01 | 11,94                                                           |

DIÉTHER ACÉTIQUE. — On chauffe pendant 3 heures, au bain-marie bouillant, 1<sup>g</sup>,8 (1<sup>mol</sup>) du glycol mélangé à 3<sup>g</sup>,6 (2<sup>mol</sup> + 20 pour 100) d'anhydride acétique et l'on fractionne le produit de la réaction, dans le vide. Le diacétate bout à 122° sous 14<sup>mm</sup>, en donnant un liquide incolore, plus mobile que le glycol et possédant une odeur douce et peu intense.

*Analyse.* — Substance, 0,1814; CO<sup>2</sup>, 0,3939; H<sup>2</sup>O, 0,1528.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>10</sup> H <sup>18</sup> O <sup>1</sup> . |
|--------------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 59,24   | 59,36                                                            |
| H    »       ..... | 9,12    | 8,97                                                             |

### DIPHÉNYLURÉTHANE

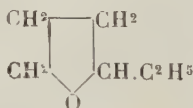


Dans une solution éthérée de 1<sup>s</sup>,6 (1<sup>mol</sup>) de glycol, on verse goutte à goutte, en opérant à 0°, 3<sup>s</sup>,6 (2<sup>mol</sup> + 10 pour 100) d'isocyanate de phényle dissous dans son poids d'éther anhydre. Après 8 jours d'abandon à l'abri de l'humidité, on chauffe environ une demi-heure au bain de vapeur, on reprend par le toluène tiède et l'on filtre; par addition d'éther de pétrole, jusqu'à formation d'un trouble léger et en refroidissant à 0°, la diphényluréthane cristallise. On la purifie par plusieurs cristallisations dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole 40°-65°, et l'on obtient finalement une poudre cristalline blanche, fondant à 82". Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther acétique, l'acétone, le chloroforme : elle se dissout facilement dans le benzène et le toluène tièdes et se sépare de ces dissolutions par addition d'éther de pétrole.

*Analyse.* — Substance, 0,1666; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>,2 à 18°; H (corr.), 748<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>20</sup> H <sup>24</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 7,74    | 7,8                                                                             |

### OXYDE DU γ-GLYCOL, α-ÉTHYLTÉTRAHYDROFURANE





Ce composé se prépare facilement en chauffant, à douce ébullition à reflux, un mélange de 8<sup>g</sup> du glycol avec une solution d'acide sulfurique renfermant 10<sup>g</sup> d'acide concentré dans 20<sup>g</sup> d'eau. Le liquide prend d'abord une teinte brune, puis on voit bientôt se séparer une couche superficielle dont l'épaisseur augmente peu à peu. Au bout de 1 heure et demie, la couche a cessé de s'accroître; la portion aqueuse, complètement décolorée, est séparée par décantation de l'oxyde coloré en brun.

On sèche le produit brut sur le carbonate de potassium solide et on le distille sous la pression atmosphérique; on recueille ainsi 6<sup>g</sup> de liquide bouillant de 108° à 110°, en laissant un faible résidu. En redistillant l'oxyde sur quelques fragments de sodium métallique, pour l'avoir bien exempt d'humidité, on obtient un liquide incolore, très mobile, bouillant à 107°-108° sous 770<sup>mm</sup>. Il possède une odeur pénétrante, moins agréable que celle de l'anhydride de la cétone-alcool correspondante. L' $\alpha$ -éthyltétrahydrofurane est stable vis-à-vis des solutions étendues de permanganate de potassium, mais la décoloration se produit à la longue. Il est insoluble dans l'eau et possède une tension de vapeur très forte; c'est pour cette raison que l'analyse donne des chiffres trop faibles pour le carbone.

*Analyse.*

|                       | I.     | II.    |
|-----------------------|--------|--------|
| Substance.....        | 0,1836 | 0,1614 |
| CO <sup>2</sup> ..... | 0,1803 | 0,1223 |
| H <sup>2</sup> O..... | 0,1999 | 0,1751 |

|                        | Trouvé |       | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O. |
|------------------------|--------|-------|---------------------------------------------------|
|                        | I.     | II.   |                                                   |
| C pour 100 .....       | 71,34  | 71,36 | 71,93                                             |
| H    »           ..... | 12,18  | 12,16 | 12,08                                             |

II.  $\gamma$ -OXY-*n*-BUTYL-ÉTHYLCÉTONE

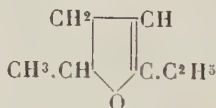
Nous avons préparé cette cétone-alcool, à fonction alcool secondaire, en appliquant à la  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone le procédé d'hydrolyse par ébullition avec 10 parties d'eau. En distillant le produit isolé de la solution, on observe, comme dans le cas de l'homologue déjà étudié, un point d'ébullition irrégulier, par suite de la formation d'un anhydride. On peut d'ailleurs diminuer la formation de ce dernier en conduisant la distillation très rapidement.

La  $\gamma$ -oxybutyl-éthylcétone bout à  $86^{\circ},5$  sous 11 mm en donnant un liquide incolore, un peu huileux. Lorsqu'elle est exempte d'anhydride, elle ne possède aucune odeur caractéristique. Pour l'analyse, nous avons placé pendant une demi-journée, dans un dessiccateur à vide contenant de l'acide sulfurique, un petit échantillon du produit distillé; la petite quantité d'anhydride que renferme la cétone disparaît dans les premières portions qui se volatilisent.

*Analyse.* — Substance, 0,1656;  $\text{CO}_2$ , 0,3915;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1627.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^1\text{H}^{14}\text{O}^2$ . |
|--------------------|---------|-------------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 64,48   | 64,54                                                 |
| H    »       ..... | 11,9    | 11,09                                                 |

ANHYDRIDE OU  $\alpha$ -ÉTHYL- $\alpha'$ -MÉTHYL- $\alpha'$ - $\beta'$ -DIHYDROFURANE



L'anhydride se forme lorsqu'on distille lentement la cétone-alcool précédente sous la pression atmosphérique; on recueille ainsi un liquide renfermant de l'eau et bouil-

lant entre 98° et 125°. On le sèche par addition de carbonate de potassum solide et l'on rectifie. Il constitue un liquide très mobile, bouillant à 122°-123°, doué d'une odeur qui rappelle à la fois celle du camphre et celle des fruits. Il s'altère à la longue et se retransforme facilement, par action de l'eau tiède, en la cétone-alcool primitive.

*Analyse.* — Substance, 0,1488; CO<sup>2</sup>, 0,4085; H<sup>2</sup>O, 0,1479.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>11</sup> H <sup>12</sup> O. |
|--------------------|---------|----------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 74,86   | 74,94                                              |
| H    »       ..... | 11,11   | 10,78                                              |

### PHÉNYLURÉTHANE



On fait réagir dans les conditions habituelles, 2<sup>5</sup> (1<sup>mol</sup> + 10 pour 100) d'isocyanate de phényle sur 2<sup>5</sup> (1<sup>mol</sup>) de cétone-alcool, les deux produits étant dissous dans l'éther absolu. Après évaporation spontanée de l'éther, on reprend le résidu par le benzène, à froid, on filtre la solution benzénique et l'on chasse le benzène par distillation, dans le vide, au bain-marie. On obtient finalement un solide jaune; on le lave avec un peu d'éther de pétrole et on le fait cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole 30°-60°. La phényluréthane se présente sous forme de petites paillettes blanches, très brillantes, fondant à 79°. Peu soluble dans l'alcool à froid, elle se dissout facilement à chaud; elle est très soluble dans l'acétone, moins facilement dans le chloroforme.

*Analyse.* — Substance, 0,2596; V, 13<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 35 à 21°; H (corr.), 736<sup>mm</sup>.

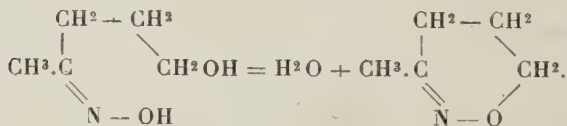
|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>14</sup> H <sup>19</sup> O <sup>2</sup> N. |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------------------|
| N pour 100... .. | 5,78    | 5,63                                                              |

OXIME  $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}(=\text{NOH}).\text{C}^2\text{H}^5$ .

On obtient facilement l'oxime en abandonnant pendant 4 ou 5 jours, à la température du laboratoire, un mélange de 6<sup>g</sup>,5 (1<sup>mol</sup>) de cétone-alcool et d'une solution aqueuse de 4<sup>g</sup>,4 (1<sup>mol</sup>,5) de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de la quantité calculée de carbonate de potassium. La cétone reste insoluble dans ces conditions, et il est nécessaire d'agiter fréquemment pour faciliter la réaction; on observe que la viscosité de la couche superficielle augmente progressivement.

L'oxime s'extrait par épuisement à l'éther; on lave la solution étherée avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis avec un peu d'eau (l'oxime est notablement soluble dans l'eau) et on la sèche sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est évaporé à froid, dans le vide, et laisse comme résidu une huile assez épaisse, à peine colorée en jaune.

Marshall et Perkin <sup>(1)</sup> ont préparé dans les conditions analogues, à froid, l'oxime de l'alcool acétopropylique, et ils indiquent dans leur Mémoire que cette oxime se transforme en anhydride lorsqu'on la chauffe à 100°, dans le vide, d'après la réaction suivante :



Cherchant à réaliser une déshydratation du même genre, nous avons soumis l'oxime huileuse précédente à la distillation dans le vide : l'oxime bout à 149°-150° sous 13<sup>mm</sup>, sans la moindre altération. Le dosage de l'azote effectué sur le produit distillé montre qu'il n'y a pas eu anhydrydisation.

(<sup>1</sup>) *Chem. Soc.*, t. LIX, 1891, p. 866.

*Dosage de l'azote.* — Substance, 0,1306; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>,25 à 19°; H (corr.), 739<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé pour                                                      |                                                   |
|-----------------|---------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                 |         | l'oxime vraie<br>C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> O <sup>2</sup> N. | l'anhydride<br>C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> ON. |
| N pour 100..... | 9,78    | 9,67                                                              | 11,04                                             |

L'oxime de la  $\gamma$ -oxybutyl-éthylcétone restant inaltérée à chaud, sa préparation se réalise le plus commodément de la façon suivante : on mélange avec précaution deux solutions aqueuses concentrées de 4<sup>g</sup>,2 de chlorhydrate d'hydroxylamine et du même poids de carbonate de potassium pur; on y ajoute 6<sup>g</sup>,5 de cétone-alcool et la quantité d'alcool ordinaire strictement nécessaire pour obtenir une solution homogène. On chauffe au bain-marie, à reflux, pendant 6 heures, puis on élimine l'alcool par distillation au bain-marie, vers 30°, dans le vide. Le résidu, repris par un peu d'eau, laisse une couche surnageante. On épuise à l'éther, on lave la solution étherée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, et l'on distille l'éther au bain-marie. On obtient environ 5<sup>g</sup> d'oxime bouillant à 150° sous 13<sup>mm</sup> en donnant un liquide incolore, assez épais.

*Analyse.* — Substance, 0,2079; CO<sup>2</sup>, 0,4395; H<sup>2</sup>O, 0,1954.  
— Substance, 0,2045; V, 17<sup>cm</sup><sup>3</sup>,25 à 17°; H (corr.), 750<sup>mm</sup>.

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> O <sup>2</sup> N. |
|------------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| C pour 100 ..... | 57,66   | 57,87                                                            |
| H   » .....      | 10,52   | 10,41                                                            |
| N   » .....      | 9,79    | 9,67                                                             |

HEPTANEDIOL-2.5 CH<sup>3</sup>.CH(OH).CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH(OH).C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>  
— La préparation de ce glycol  $\gamma$ -biseconde a été réalisée en réduisant la  $\gamma$ -oxybutyl-éthylcétone par l'amalgame de sodium à 4 pour 100, ajouté par portions de 100<sup>g</sup> en neutralisant chaque fois, au préalable, la solution aqueuse.

La réaction terminée, on neutralise exactement et on laisse reposer le mélange pendant 12 heures. On décante ensuite le mercure, et l'on sature la solution à l'aide de carbonate de potassium. Le glycol se sépare à la surface en une couche huileuse que l'on extrait par épuisement à l'éther. Après dessiccation sur le carbonate de potassium solide et distillation du dissolvant au bain de vapeur, on rectifie le résidu, dans le vide.

L'heptadéniol-2.5 est un liquide incolore, très épais, incristallisable à  $-20^{\circ}$  et bouillant sans décomposition à  $132^{\circ}$  sous 18<sup>mm</sup>,5. Il s'empare facilement de l'humidité et doit être analysé après dessiccation par chauffage prolongé à  $30^{\circ}$ , au bain-marie, dans le vide.

*Analyse.* — Substance, 0,1942; CO<sub>2</sub>; 0,4351; H<sub>2</sub>O, 0,2156.

|                   | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>16</sup> O <sup>2</sup> . |
|-------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|
| C pour 100.....   | 63,62   | 63,58                                                           |
| H   »       ..... | 12,41   | 12,20                                                           |

DIPHÉNYLURÉTHANE. — Ce dérivé cristallise lorsqu'on abandonne pendant plusieurs jours un mélange de 2<sup>5</sup>,1 de glycol dissous dans l'éther absolu avec une solution étherée de 3<sup>8</sup>,7 d'isocyanate de phényle. Le solide obtenu, essoré et lavé avec un peu d'éther absolu, est purifié par cristallisation dans le benzène bouillant. On obtient une poudre cristalline blanche fondant à  $147^{\circ}$ .

*Analyse.* — Substance, 0,1714; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>,5 à  $18^{\circ}$ ; H (corr.), 738<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>21</sup> H <sup>26</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 7,64    | 7,58                                                                            |

#### DIÉTHÉR ACÉTIQUE



— On chauffe, pendant 2 heures à  $100^{\circ}$ , un mélange de

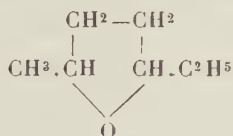


1<sup>mol</sup> de glycol avec 2<sup>mol</sup>,2 d'anhydride acétique, puis on fractionne le produit obtenu, sous pression réduite. Le diacétate est un liquide incolore, mobile, bouillant à 121°-124° sous 11<sup>mm</sup>. Il est insoluble dans l'eau et possède une odeur faible, peu caractéristique.

*Analyse.* — Substance, 0,2031; CO<sup>2</sup>, 0,4552; H<sup>2</sup>O, 0,1732.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>11</sup> H <sup>20</sup> O <sup>4</sup> . |
|-----------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 61,12   | 61,07                                                            |
| H    ».....     | 9,53    | 9,32                                                             |

#### OXYDE, $\alpha$ -MÉTHYL- $\alpha'$ -ÉTHYLÉTÉTRAHYDROFURANE



Pour préparer cet oxyde, on chauffe pendant 2 heures, à une douce ébullition, à reflux, une solution de 7<sup>g</sup> du glycol avec 15<sup>g</sup> d'acide sulfurique à 25 pour 100; l'oxyde se sépare à la surface en une couche légère. On entraîne par un courant de vapeur d'eau; le liquide distillé se sépare en deux couches. On décante l'eau et l'on sèche la couche supérieure sur du carbonate de potassium solide. Après évaporation de l'éther, on obtient un résidu dont la majeure partie distille entre 115° et 120°, sous la pression atmosphérique. L'oxyde, rectifié, constitue un liquide incolore, très mobile, bouillant à 117°-118° et doué d'une odeur forte et peu agréable. Il est insoluble dans l'eau et ne décolore qu'à la longue les solutions étendues de permanganate de potassium; il possède une grande tension de vapeur, ce qui explique la différence observée pour le dosage du carbone.

*Analyse.* — Substance, 0,2366; CO<sup>2</sup>, 0,6191; H<sup>2</sup>O, 0,2644.

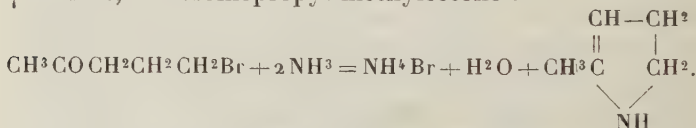
|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>3</sup> H <sup>14</sup> O. |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 72,8    | 73,6                                              |
| H pour 100..... | 12,47   | 12,39                                             |

### CHAPITRE III.

#### Formation de chaînes hétérocycliques azotées à partir des cétones $\gamma$ -chlorées.

On peut concevoir, *a priori*, qu'en faisant agir certains composés azotés sur une cétone  $\gamma$ -chlorée, en vue d'obtenir des dérivés caractéristiques de la fonction cétone, il se produise des cyclisations, par réaction sur le chlore  $\gamma$ , toutes les fois que la fonction azotée possède des atomes d'hydrogène mobiles.

De tels composés hétérocycliques azotés ont déjà été obtenus à partir des cétones  $\gamma$ -halogénées : c'est ainsi que Hielscher <sup>(1)</sup>, en 1898, a préparé des pyrrolines par action de l'ammoniaque et de la méthylamine sur une cétone  $\gamma$ -bromée, l' $\omega$ -bromopropyl-méthylcétone :

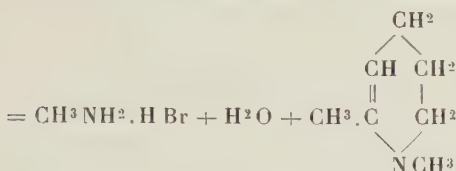


Cette réaction n'est, en somme, que la généralisation d'une réaction analogue, indiquée 2 ans auparavant par Lipp <sup>(2)</sup> qui avait employé une cétone  $\delta$ -bromée, l' $\omega$ -bromobutyl-méthylcétone. Par action de l'ammoniaque et des amines primaires, Lipp avait obtenu toute une série d'alcoyltétrahydropyridines, à partir desquelles il passait

<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXXI, 1898, p. 277.

<sup>(2)</sup> *Lieb. Ann.*, t. CCLXXXIX, 1896, p. 198.

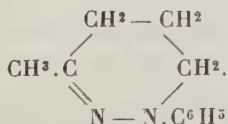
aux pipéridines par hydrogénation; par exemple :



L'action des amines secondaires, de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur cette même cétone  $\delta$ -bromée conduisit, au contraire, aux dérivés normaux, non cyclisés.

En dehors des cétones  $\gamma$ -halogénées, on trouve aussi mentionnée, dans la littérature, la formation de chaînes hétérocycliques azotées à partir des cétones-alcools  $\gamma$ . Nous avons déjà vu que Marshall et Perkin ont décrit des anhydrides d'oximes de l'alcool acétopropylique et de l'alcool benzoylpropylique. Le premier de ces composés se forme, selon les auteurs, par action de la chaleur à  $100^\circ$ , dans le vide, sur l'oxime correspondante. Nous rappellerons, à ce sujet, que, dans les mêmes conditions, la  $\gamma$ -oxybutyl-éthylcétone ne nous a fourni que l'oxime simple, non cyclisée, distillable sans altération au-dessus de  $100^\circ$ , dans le vide.

Antérieurement aux travaux que nous venons de mentionner, Lipp <sup>(1)</sup> avait indiqué la formation d'un composé à chaîne fermée renfermant 2<sup>at</sup> d'azote, à partir du même alcool acétopropylique : l'addition de phénylhydrazine en milieu acétique précipite la cétone-alcool sous forme d'une huile à laquelle Lipp attribua la constitution suivante :



<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXII, 1889, p. 1202.

Nous avons repris, à l'aide de l'une des cétones  $\gamma$ -chlorées que nous avons préparées et de la cétone-alcool correspondante, les deux réactions de Hielscher et de Lipp. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur la  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone, on n'obtient que des traces de produits basiques; la réaction principale consiste dans l'élimination d'une molécule d'hydracide, avec formation d'une cétone triméthylénique. Nous reviendrons plus loin sur cette réaction en étudiant l'action de la diéthylamine sur les cétones  $\gamma$ -chlorées.

D'autre part, nous avons cherché à obtenir un composé analogue à celui qu'a décrit Lipp, en faisant agir, à froid, la phénylhydrazine sur la  $\gamma$ -oxybutyl-éthylcétone, homologue de l'alcool acétopropylique. L'huile qui prend ainsi naissance constitue, d'après l'analyse, la phénylhydrazone vraie  $\text{CH}^3.\text{CHOH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}(:\text{N}.\text{NHC}^6\text{H}^5).\text{C}^2\text{H}^5$  et ne répond pas à une formule cyclique. D'ailleurs, nous verrons à la fin de ce Chapitre que le produit réel, répondant à la formule cyclique et obtenu à partir de la cétone  $\gamma$ -chlorée elle-même, possède des propriétés nettement différentes.

En résumé, les seuls composés hétérocycliques azotés, de constitution certaine, correspondant aux cétones  $\gamma$ -halogénées, que l'on ait étudiés jusqu'ici, résultent de l'action de l'ammoniaque et des amines primaires sur ces cétones. Nos essais nous ont montré que cette réaction est peu avantageuse quand l'halogène est le chlore. Le champ des recherches, dans cette voie, restait donc assez étendu et nous avons pu aboutir à des composés cycliques intéressants par action de l'hydroxylamine, de l'hydrate d'hydrazine et de la phénylhydrazine sur les cétones  $\gamma$ -chlorées.

Pour la clarté de l'exposition, nous diviserons ce Chapitre de nos recherches en quatre paragraphes. Nous indiquerons d'abord la partie expérimentale relative à l'application des réactions de Hielscher et de Lipp, puis nous étudierons dans trois paragraphes différents, l'action

de l'hydroxylamine, de l'hydrate d'hydrazine et de la phénylhydrazine sur les cétones  $\gamma$ -chlorées.

I. — RÉACTIONS DE HIELSCHER ET DE LIPP, APPLIQUÉES  
AUX CÉTONES  $\gamma$ -CHLORÉES.

*Action de l'ammoniaque sur la  $\gamma$ -chloro-n-butyl-éthylcétone.*

On mélange 1<sup>mol</sup> de cétone chlorée avec une solution alcoolique d'ammoniaque renfermant 2<sup>mol</sup> de gaz, plus un excès de 20 pour 100. Après 30 heures de chauffage au bain-marie à reflux, on constate que la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque précipité n'augmente plus : en essorant, on ne recueille que 4<sup>g</sup> de chlorhydrate à partir de 15<sup>g</sup> de cétone chlorée.

Pour isoler les produits de la réaction, on reprend par l'eau et l'on chasse l'alcool en distillant au bain-marie dans le vide; le résidu est acidifié par l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther. Après avoir lavé la solution éthérée à l'eau, on la sèche sur le sulfate de sodium et l'on évapore l'éther au bain-marie. On obtient un résidu qui renferme un produit bouillant à 142°-143° sous la pression atmosphérique et aussi un peu de cétone non transformée. Le premier produit est une cétone triméthylénique dont la formation, dans ces conditions, est absolument générale (voir la 3<sup>e</sup> Partie de ce travail).

Pour isoler les produits basiques, on sature la solution chlorhydrique à l'aide de carbonate de potassium solide, ajouté peu à peu, et l'on épuise à l'éther. La solution éthérée, après dessiccation sur le carbonate, ne fournit, par évaporation, qu'un résidu extrêmement faible, dont nous avons dû abandonner l'étude.

Cette réaction ne saurait donc constituer un procédé intéressant de préparation des pyrrolines; quant à la cétone triméthylénique, nous indiquerons plus loin sa

méthode de préparation réelle. Nous l'avons identifiée par le point de fusion de sa semicarbazone (96)<sup>o</sup>.

*Action de la phénylhydrazine  
sur la  $\gamma$ -oxy-n-butyl-éthylcétone.*

On dissout 3<sup>g</sup>,3 de phénylhydrazine dans un mélange de 1<sup>g</sup>,5 d'acide acétique cristallisable et de 3<sup>g</sup>,5 d'eau. puis on ajoute 4<sup>g</sup>,2 (léger excès) de cétone-alcool. La réaction est immédiate; il se produit un échauffement très sensible et il se précipite une huile. On reprend par l'éther, on lave la solution étherée quatre à cinq fois avec de l'acide acétique à 10 pour 100 pour éliminer tout excès de phénylhydrazine libre, puis avec une solution de bicarbonate de potassium et, enfin, à l'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther, à froid, dans le vide. Il reste une huile épaisse, colorée en brun, que l'on débarrasse de toute trace d'humidité en la laissant séjourner pendant 3 jours dans le vide sulfurique, en ayant soin de renouveler les surfaces.

Le composé obtenu est la *phénylhydrazone vraie* :



ainsi que le prouve le dosage de l'azote :

*Analyse.* — Substance, 0,1002; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 3 à 19°; H (corr.), 736<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé | Calculé<br>pour C <sup>13</sup> H <sup>20</sup> ON <sup>2</sup> . |
|-----------------|--------|-------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 12,77  | 12,75                                                             |

La formule cyclique C<sup>13</sup>H<sup>18</sup>N<sup>2</sup> correspondrait à un taux d'azote calculé de 13,89 pour 100.

## II. — ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LES CÉTONES $\gamma$ -CHLORÉES.

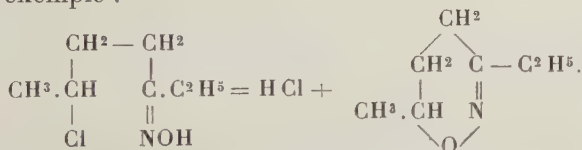
Lorsqu'on cherche à préparer les oximes des cétones  $\gamma$ -chlorées en faisant agir l'hydroxylamine en excès, à la température du bain-marie bouillant, on obtient des



produits liquides, exempts de chlore et doués de propriétés basiques spéciales. A partir de la  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone  $C^7H^{13}OCl$ , par exemple, on aboutit à un composé de formule  $C^7H^{13}ON$ , c'est-à-dire renfermant 1<sup>mol</sup> d'acide chlorhydrique de moins que l'oxime  $\gamma$ -chlorée.

Ces composés ne peuvent cependant être considérés comme des oximes non saturées éthyléniques, qui posséderaient la même formule brute. Ils ne décolorent, en effet, qu'avec lenteur, les solutions très étendues de permanganate de potassium, même en présence d'acide sulfurique. En outre, leurs propriétés les différencient très nettement des oximes : 1<sup>o</sup> leurs vapeurs colorent en rouge un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique concentré; 2<sup>o</sup> par réaction avec un dérivé organomagnésien mixte, on n'obtient qu'un volume gazeux bien inférieur à celui qui correspondrait à la présence d'un groupement OH libre (<sup>1</sup>); 3<sup>o</sup> chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré, pendant 2 heures, au bain-marie bouillant, ils ne se dédoublent pas avec formation d'hydroxylamine : en milieu alcalin, le liquide obtenu reste, en effet, sans action, à froid, sur la liqueur de Fehling; dans les mêmes conditions, avec une oxime vraie, on observe une réduction immédiate.

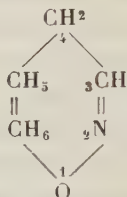
Nous avons été conduits à admettre que ces composés résultent de la cyclisation des oximes chlorées intermédiairement formées, par suite du départ, sous l'influence de l'excès d'hydroxylamine, d'une molécule d'hydracide entre le chlore  $\gamma$  et l'oxhydryle fixé sur l'atome d'azote; par exemple :



(<sup>1</sup>) Voir plus loin.

Nous avons pu, d'ailleurs, mettre en évidence les deux phases de la réaction en préparant à froid l'oxime chlorée ci-dessus, et en cyclisant ensuite par chauffage avec de la pyridine. L'identité du produit ainsi obtenu avec le produit préparé directement a été démontrée en comparant les mêmes dérivés solides (picrolonates).

Pour la nomenclature des composés obtenus, on peut les rapporter à la chaîne fondamentale suivante, celle de l'*orthoxazine* :

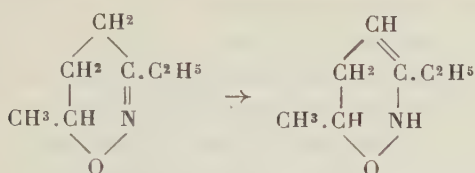


et, par suite, les considérer comme des alcoyldihydro-orthoxazines. Cette nouvelle classe de composés est, pour ainsi dire, encore complètement inconnue, et l'on ne peut y ranger, parmi les composés de cette nature déjà décrits, que les anhydrides d'oximes des cétones-alcools  $\gamma$  signalés par Marshall et Perkin (*voir* p. 426).

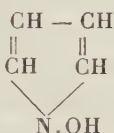
Les alcoyldihydroorthoxazines sont très solubles dans l'eau. Elles se dissolvent également dans les acides minéraux concentrés, en donnant lieu à un dégagement de chaleur notable; mais nous n'avons pu isoler de sels à l'état solide, par suite de leurs propriétés hygroscopiques. Nous avons pu, par contre, obtenir des picrolonates cristallisés. Ces mêmes composés réagissent sur l'iodure de méthyle, l'isocyanate de phényle, le chlorure de l'acide benzène-sulfonique, mais les dérivés obtenus constituent des huiles incristallisables, et n'ont pu, par suite, être isolés à l'état pur.

Pour expliquer les propriétés basiques précédentes, nous admettons que ces corps peuvent répondre à une formule tautomère d'alcoyldihydro-isoxazines, par migration d'un

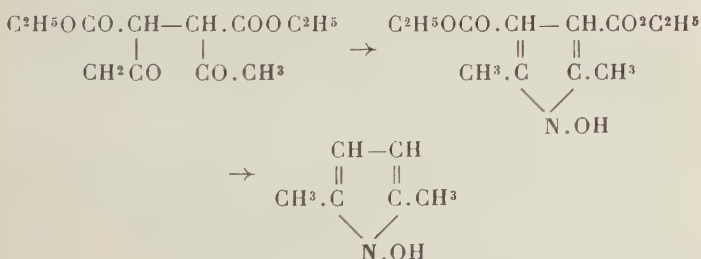
atome d'hydrogène sur l'atome d'azote :



On aurait pu aussi envisager, pour ces composés, une formule dérivée de celle de l'oxypyrrrol suivant :



L'existence des N-oxypyrrols résulte des travaux de Knorr <sup>(1)</sup> sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther diacétylsuccinique. Il se forme tout d'abord le dérivé dicarbéthoxylé d'un N-oxypyrrol, qui, par saponifications successives, conduit au diméthyl-N-oxypyrrol :



Les composés de ce type se différencient très nettement par leurs propriétés de ceux que nous avons préparés. Ils fournissent, en particulier, des dérivés métalliques très stables <sup>(2)</sup>, par action des alcalis caustiques, tandis

<sup>(1)</sup> *L. eb. Ann.*, t. CCLXV, 1886, p. 296.

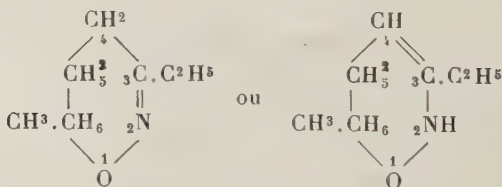
<sup>(2)</sup> E.-E. BLAISE, *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, 1914, p. 1687.

que les dihydro-orthoxazines n'en fournissent pas. L'essai suivant en donne la démonstration.

Si, à une solution aqueuse ou alcaline d'une dihydro-orthoxazine, on ajoute un excès d'alcali caustique, il se sépare une huile presque insoluble dans l'éther. Cette huile se dissout, au contraire, intégralement dans la diéthylcétone. Après avoir décanté la solution ainsi obtenue, on l'agite avec de l'eau pour dissocier le sel alcalin qui aurait dû se former : l'expérience montre que la liqueur aqueuse ne présente pas de réaction alcaline. La formation de l'huile insoluble ne correspond donc pas à un dérivé alcalin, mais probablement à un hydrate de la dihydro-orthoxazine. Si, en effet, l'on ajoute du carbonate de potassium solide aux solutions aqueuses de ce composé, l'huile insoluble, d'abord séparée, se dissout dans l'éther, dès que l'on a ajouté une quantité suffisante de carbonate, et cette solution éthérée fournit, après évaporation, la dihydroorthoxazine pure.

*Partie expérimentale.*

MÉTHYL-6-ÉTHYL-3-DIHYDRO-5.6-ORTHOXAZINE OU  
MÉTHYL-6-ÉTHYL-3-DIHYDRO-5.6-ISOXAZINE.



On décompose peu à peu, avec précaution, une solution aqueuse concentrée de 14<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup> + 10 pour 100) de chlorhydrate d'hydroxylamine par une solution saturée de 13<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de carbonate de potassium pur : ces proportions ont pour but d'éviter que le milieu ne soit alcalin. On ajoute à la solution obtenue 14<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de  $\gamma$ -chloro-

butyl-éthylcétone et la quantité d'alcool strictement nécessaire pour obtenir un milieu homogène. On chauffe à reflux, au bain-marie, pendant 6 heures.

Après avoir chassé l'alcool en distillant au bain-marie, vers 35°, dans le vide, on reprend le résidu aqueux par le carbonate de potassium. Il se sépare à la surface une huile colorée en jaune. Cette huile se dissout très mal dans l'éther; elle se dissout plus facilement dans l'acétate d'éthyle, mais pour obtenir une dissolution totale, il faut saturer la solution aqueuse avec du carbonate de potassium solide, jusqu'à former une sorte de pâte peu compacte. Les décantations se font, sans difficulté, par le haut de l'ampoule. On sèche la solution obtenue sur du carbonate de potassium solide et l'on chasse le dissolvant par distillation, à 30°, sous pression réduite. Il reste une huile jaune, assez mobile, bouillant à 118°-119° sous 13mm; on obtient un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur particulière qui rappelle un peu celle de l'acétamide. Le rendement est de 78,5 en produit distillé, c'est-à-dire environ 63 pour 100 du rendement théorique.

La méthyléthylldihydroorthoxazine se colore à la longue en jaune sous l'influence de la lumière. Elle est très soluble dans l'eau. Elle jouit de propriétés réductrices : le nitrate d'argent ammoniacal est réduit, à froid, et la liqueur de Fehling, à l'ébullition, avec formation d'oxydure de cuivre. Ses vapeurs colorent en rouge un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique concentré.

*Analyse.* — Substance, 0,1966; CO<sub>2</sub>, 0,4755; H<sub>2</sub>O, 0,1831.

I. Substance, 0,1496; V, 14<sup>cm</sup>³, 4 à 19°; H (corr.), 751<sup>mm</sup>.

II. Substance, 0,1312; V, 13<sup>cm</sup>³, 4 à 21°; H (corr.), 724<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> ON <sup>3</sup> . |
|-----------------|---------|-------|---------------------------------------------------------------------|
|                 | I.      | II.   |                                                                     |
| C pour 100..... | 65,82   | »     | 66,07                                                               |
| H pour 100..... | 10,41   | »     | 10,31                                                               |
| N pour 100..... | 11,1    | 11,09 | 11,04                                                               |

*Dosage approché de l'hydrogène mobile.* — Nous l'avons effectué en mesurant la quantité de gaz dégagé par action du composé étudié sur l'éthéro-bromure de magnésium-éthyle, suivant la méthode indiquée d'abord par Tchugaëff <sup>(1)</sup> et modifiée par Hibbert et Sudborough <sup>(2)</sup>, puis Zerewitinoff <sup>(3)</sup>. Nous avons opéré sans précautions spéciales, de la façon suivante : la substance est placée dans un renflement soufflé sur un petit ballon, et reste ainsi isolée de la solution étherée du dérivé  $C^2H^5MgBr$  placée dans ce ballon. On relie le ballon avec un appareil mesureur de Lunge, et l'on établit l'équilibre de pression avec l'atmosphère en plaçant le ballon à 0°. On fait ensuite réagir les deux substances en les mélangeant et en agitant hors du bain de refroidissement. Pour faire la mesure du volume, on ramène, comme au début, l'ensemble à la pression atmosphérique, le ballon étant de nouveau maintenu à 0°. Dans ces conditions, il suffit pour le calcul, de mesurer le volume du gaz, et de diminuer la pression atmosphérique actuelle de la tension maxima de la vapeur d'éther à 0° (184<sup>mm</sup>, 5).

Substance, 0,1592; V, 19<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 8 à 21°; H (corr.), 580<sup>mm</sup>.

|                        | Trouvé. | Calculé. |
|------------------------|---------|----------|
| H mobile pour 100..... | 0,38    | 0,76     |

On voit que le volume dégagé est sensiblement la moitié du volume calculé. Ce fait exclut la possibilité de l'existence d'un groupement OH dans la molécule du composé considéré; il est d'accord, au contraire, avec l'existence d'un groupement NH qui, dans ces conditions, à froid, fournit toujours des chiffres inférieurs de 50 pour 100 environ aux chiffres théoriques <sup>(4)</sup>.

*Réfraction et dispersion moléculaires.* — Les déterminations ont été effectuées à 25°, la densité du produit étant  $d_4^{25} = 0,9893$ .

|               | $\alpha$ . | D.       | $\beta$ . |
|---------------|------------|----------|-----------|
| Lectures..... | 38°, 41'   | 38°, 59' | 39°, 40'  |
| Indices.....  | 1,49035    | 1,49394  | 1,50193   |
| R. M.....     | 37,12      | 37,36    | 37,88     |

<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXXV, 1902, p. 3912.

<sup>(2)</sup> *Central Blatt*, 1904, I, p. 402.

<sup>(3)</sup> *Berichte*, t. XL, 1907, p. 2023.

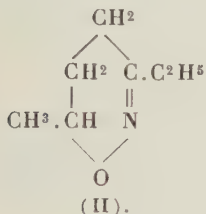
<sup>(4)</sup> ZEREWITINOFF, *Berichte*, t. XLI, 1908, p. 2241.



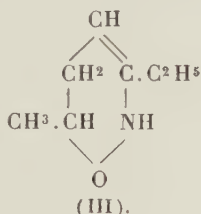
Nous avons calculé, d'autre part, les réfractions moléculaires, pour les mêmes radiations, en considérant les trois formules isomères suivantes :



(I).



(II).



(III).

Dans la première formule, nous attribuons à l'azote et à l'oxygène les modules de ces atomes dans le groupement oxime: dans la seconde, nous avons pris la même valeur pour l'azote et considéré l'oxygène comme 1<sup>er</sup> d'oxygène des éthers-oxydes. Enfin, dans la formule (III) nous tenons compte, à la différence de la formule (II), d'une double liaison entre 2<sup>at</sup> de carbone, et nous avons attribué à l'azote la valeur correspondant au groupement NH des amines secondaires <sup>(1)</sup>. On trouve ainsi :

| R. M.      | $\alpha$ . | D.    | $\beta$ . |
|------------|------------|-------|-----------|
| (I).....   | 38,23      | 38,46 | »         |
| (II).....  | 36,65      | 36,80 | »         |
| (III)..... | 36,89      | 37,10 | 37,60     |

Ces valeurs indiquent que la formule (I) est à rejeter complètement. La formule (III) est celle qui fournit la meilleure concordance avec les nombres expérimentaux; cette concordance est même remarquable si l'on tient compte du peu de certitude des valeurs à attribuer à l'azote. De plus, il nous a été possible, dans le cas de la

<sup>(1)</sup> Les valeurs des modules ont été tirées du traité : *Refractometrisches Hilfsbuch* (1911), de Roth et Eisenlohr, sauf pour les valeurs de  $\text{N}_{(\text{NOH})}$  et  $\text{O}_{(\text{NOH})}$  tirées du *Memento du Chimiste* (1907, p. 158), de MM. Haller et Girard.

formule (III), de calculer la dispersion moléculaire :

| Dispersion moléculaire.              | Trouvée. | Calculée (III). |
|--------------------------------------|----------|-----------------|
| $(\beta - \alpha) \dots \dots \dots$ | 0,76     | 0,71            |

PICROLONATE. — On l'obtient en mélangeant 1<sup>mol</sup> d'acide picrolonique (1) avec 1<sup>mol</sup> de la dihydro-isoxazine, au sein de l'alcool, et en tiédissant pour dissoudre. Au bout de quelques heures, il se précipite de petits cristaux très nets, de couleur rouge brique. Après une cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient de petits prismes brillants brun rouge, qui fournissent une poudre jaune vif. Ils fondent à 148°, par projection sur le bain de mercure, en donnant un liquide rouge, limpide.

*Analyse.* — Substance, 0,0902; V, 14<sup>cm</sup>, 7 à 23°; H (corr.), 731<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>13</sup> H <sup>21</sup> O <sup>6</sup> N <sup>5</sup> . |
|-----------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 18,08   | 17,93                                                                           |

#### γ-CHLORO-*n*-BUTYL-ÉTHYLCÉTONE-OXIME



Nous avons isolé l'oxime chlorée libre en opérant à froid, dans les conditions suivantes. On ajoute 13<sup>g</sup>,5 de γ-chlorobutyl-éthylcétone à une solution aqueuse saturée de 7<sup>g</sup>,8 de chlorhydrate d'hydroxylamine (2<sup>mol</sup> + 25 pour 100) neutralisée incomplètement par addition de 6<sup>g</sup>,5 (2<sup>mol</sup> + 5 pour 100) de carbonate de potassium. On agite fréquemment, et, après 8 jours de contact, on extrait en épuisant à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de l'acide chlorhydrique très étendu, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potassium et, enfin, avec

---

(1) Acide picrolonique, ou *p*-nitrophényl-1-méthyl-3-nitro-4-pyrazolone (voir BERTRAM, *Dissert. Iena*, juin 1892).

un peu d'eau. Après dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther dans le vide, à la température ordinaire.

On obtient ainsi un produit huileux, beaucoup moins fluide que la cétone dont on est parti, et ne possédant plus que très faiblement l'odeur caractéristique de cette dernière. Pour obtenir l'oxime pure, on ne peut employer la distillation, qui l'altère. Nous nous sommes contenté de chauffer le produit pendant quelques instants à 100° dans un vide aussi avancé que possible et d'abandonner ensuite le liquide dans un dessiccateur à vide, en présence d'acide sulfurique concentré. La  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone-oxime est insoluble dans l'eau.

*Analyse.* — Substance, 0,1846; V, 14<sup>cm</sup>, 1 à 19°; H (corr.), 743<sup>mm</sup>.

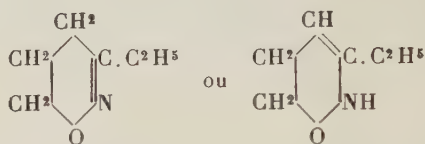
Substance, 0,3197; NO<sup>3</sup> Ag, 0,4856; Am S Cy  $\frac{N}{10}$  en retour, 9<sup>cm</sup>, 45.

|                   | Trouvé. | Calculé.<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> ONCl. |
|-------------------|---------|-------------------------------------------------------|
| N pour 100.....   | 8,72    | 8,57                                                  |
| Cl pour 100 ..... | 21,2    | 21,6                                                  |

*Cyclisation de l'oxime chlorée.* — Pour produire la cyclisation, nous avons chauffé à reflux, pendant 6 heures, au bain-marie, un mélange de 8<sup>g</sup> de l'oxime chlorée précédente, 16<sup>g</sup> d'alcool absolu et 4<sup>g</sup>,5 de pyridine (excès de 10 pour 100). Le liquide a pris rapidement une teinte foncée, presque noire. On chasse l'alcool en distillant dans le vide, vers 30°, au bain-marie; on reprend le résidu par l'eau, puis on sature de carbonate de potassium que l'on ajoute peu à peu. Il se sépare à la surface une couche huileuse très foncée. On épuise à l'aide d'acétate d'éthyle, et, après dessiccation sur le carbonate de potassium solide, on évapore le dissolvant par distillation, dans le vide, au bain-marie. En fractionnant le résidu, on recueille d'abord un peu de pyridine; puis, entre 114° et 119° sous 12<sup>mm</sup>,

on isole 2<sup>g</sup>,5 d'un produit exempt de chlore, sensiblement incolore et possédant les propriétés de la méthyléthyl-dihydro-isoxazine. L'identification précise a été obtenue par transformation en picrolonate. Ce dernier, après cristallisation dans l'alcool, forme des petits prismes brun rouge fondant à 148° par projection sur le bain de mercure. Le mélange avec le picrolonate décrit plus haut, fond encore à 148°.

ÉTHYL-3-DIHYDRO-5.6-ORTHOXAZINE OU ÉTHYL-3-DIHYDRO-5.6-ISOXAZINE



On la prépare exactement comme l'homologue déjà décrit à partir de 15<sup>g</sup>,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 13<sup>g</sup>,5 de carbonate de potassium et 13<sup>g</sup> de  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone.

Ce composé bout à 130°-131° sous 13<sup>mm</sup> en donnant un liquide sensiblement incolore, doué des mêmes propriétés basiques et réductrices que son homologue; il se colore à la longue, et plus rapidement que ce dernier, en brun rouge foncé.

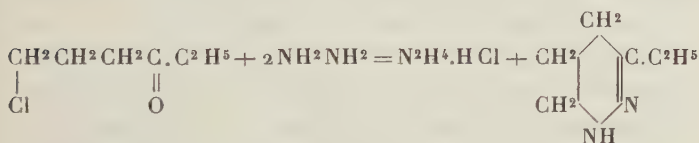
*Analyse.* — Substance, 0,1841; CO<sup>2</sup>, 0,4241; H<sup>2</sup>O, 0,1637. — Substance, 0,0965; V, 10<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 6 à 19°; H (corr.), 735<sup>mm</sup>.

|                    | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> ON. |
|--------------------|---------|----------------------------------------------------|
| C pour 100.....    | 62,87   | 63,1                                               |
| H    "       ..... | 9,9     | 9,71                                               |
| N    "       ..... | 12,46   | 12,44                                              |

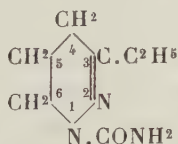
## III. — ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE.

L'hydrate d'hydrazine, en solution aqueuse à 50 pour 100, réagit très facilement, à la température ordinaire, sur les cétones  $\gamma$ -chlorées, en conduisant à des dérivés cycliques, exempts de chlore. Pour expliquer la réaction, nous allons prendre comme exemple la  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone. Elle conduit, par action de l'hydrate d'hydrazine, à une base répondant à la formule  $C^6H^{12}N^2$ . Cette base se combine molécule à molécule avec l'acide chlorhydrique, l'acide isocyanique, le chlorure de benzoyle, en fournissant, en général, des dérivés bien cristallisés.

Nous avons admis, pour ce composé, la formule d'une tétrahydropyridazine, résultant de la cyclisation de l'hydrazone simple, par départ de 1<sup>mol</sup> d'acide chlorhydrique entre le chlore  $\gamma$  et 1<sup>at</sup> d'hydrogène hydrazinique :

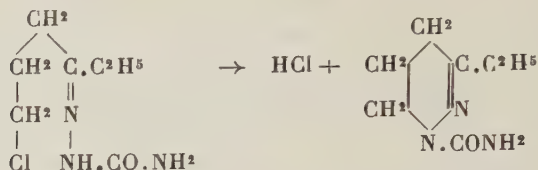


Cette formule de constitution a pu être confirmée par une voie indirecte. Si le composé obtenu répond bien à la constitution précédente, l'action de l'acide isocyanique doit conduire à la carbamyl-1-éthyl-3-tétrahydropyridazine, de formule



Or, on conçoit la possibilité d'aboutir au même composé par cyclisation de la semicarbazone de la  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone, par perte de HCl, le produit de cycli-

sation ne pouvant répondre qu'à une seule formule de constitution possible :



Nous avons pu réaliser cette dernière cyclisation sous l'influence de la pyridine, à chaud, et le produit obtenu s'est montré identique au dérivé isocyanique de la base  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^2$ .

Les alcoyltétrahydropyridazines sont des composés réducteurs. Elles réduisent instantanément le permanganate de potassium en solution aqueuse à 5 pour 100; elles réduisent aussi, mais très incomplètement, le nitrate d'argent ammoniacal et sont sans action sur la liqueur de Fehling, à l'ébullition. Ces bases ne peuvent être titrées par les procédés ordinaires d'alcalimétrie; elles se dissolvent facilement dans l'eau en donnant des solutions qui restent louches. Les picrates et chloroplatinates qu'elles peuvent fournir s'altèrent très rapidement en donnant des huiles et ne peuvent être obtenus cristallisés.

#### *Partie expérimentale.*

On place, dans une fiole d'Erlenmeyer, la cétone chlorée en suspension dans son poids d'eau, puis on ajoute, peu à peu, en opérant à 0°, deux fois et quart la quantité équimoléculaire d'hydraté d'hydrazine, en solution aqueuse à 50 pour 100. Il se précipite d'abord une huile plus dense que l'eau. On ajoute une certaine quantité d'alcool de façon à obtenir, non pas une dissolution homogène, mais une émulsion, puis on abandonne l'ensemble à la température du laboratoire. Après quelques instants, on remarque que le liquide s'échauffe considérablement (dans une

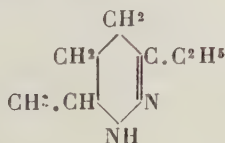


expérience, un thermomètre placé dans la masse, a atteint la température de 50°). Le liquide devient homogène et prend une coloration jaune; on perçoit, en même temps, une odeur particulière, caractéristique, qui est celle du produit basique.

On commence par chasser l'alcool en distillant au bain-marie, dans le vide, vers 35°. On ajoute à la solution aqueuse résiduelle de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, en opérant à 0°, jusqu'à ce que la réaction devienne acide; enfin, on épuise à l'éther pour éliminer les produits neutres. Cette solution étherée, après lavage à l'eau et dessiccation sur le sulfate de sodium anhydre, ne fournit d'une façon générale, par évaporation, qu'un peu de la cétone chlorée primitive.

Pour isoler les produits basiques, on ajoute peu à peu à la solution acide, en opérant à 0°, du carbonate de potassium solide et l'on sature le liquide de ce sel. Il se rassemble à la surface une couche huileuse jaune que l'on extrait à l'éther. Cette solution étherée est séchée sur le carbonate de potassium solide et l'éther chassé par distillation, au bain-marie. Il ne reste plus, enfin, qu'à fractionner le liquide résiduel sous pression réduite.

### MÉTHYL-6-ÉTHYL-3-TÉTRAHYDROPYRIDAZINE



On fait réagir, dans les conditions indiquées, 45<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>, 25) de solution d'hydrate d'hydrazine à 50 pour 100 sur 27<sup>g</sup> (2<sup>mol</sup>) de  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone, en suspension dans 20<sup>g</sup> d'eau.

En éliminant les produits neutres, on retrouve environ

6<sup>s</sup> de cétone chlorée non transformée. La portion basique renferme un seul produit, bouillant de 75° à 78° sous 10<sup>mm</sup>, 5, sans laisser de résidu. On recueille 14<sup>s</sup> de produit distillé, ce qui représente un rendement de 83 pour 100, en tenant compte de la cétone chlorée récupérée.

La méthyl-éthyltétrahydropyridazine bout à 77°<sub>5</sub>-78° sous 11<sup>mm</sup> en donnant un liquide mobile, presque incolore, à peine jaune, doué d'une odeur forte et pénétrante. Elle se colore assez rapidement, à l'air, en jaune foncé et il est préférable de la conserver en flacons scellés. Elle est très soluble dans l'eau et se dissout dans les acides minéraux avec un fort dégagement de chaleur.

*Analyse.* — Substance, 0,1988; CO<sub>2</sub>, 0,4829; H<sup>2</sup>O, 0,1995. — Substance, 0,0821; V, 15<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 75 à 16°; H (corr.), 748<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé.<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> N <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|------------------------------------------------------------------|
| C pour 100..... | 66,25   | 66,55                                                            |
| H    »   .....  | 11,24   | 11,18                                                            |
| N    »   .....  | 22,30   | 22,25                                                            |

CHLORHYDRATE. — On neutralise une solution de 2<sup>s</sup>, 5 de la base dans son poids d'eau par 2<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et l'on évapore à froid, dans le vide, en présence d'acide sulfurique, jusqu'à dessiccation complète. Le solide obtenu fournit, par cristallisation de sa solution dans l'acétone à chaud, une poudre cristalline blanche, très fortement hygroscopique, fondant à 117° en un liquide limpide qui brunit légèrement. Ce sel s'altère à la longue, à la lumière, en se colorant en jaune à la surface.

*Analyse.* — Substance, 0,1621; V, 23<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 65 à 14°; H (corr.), 751<sup>mm</sup>. — Substance, 0,1579; NO<sub>3</sub> Ag  $\frac{N}{10}$ , 9<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 6.

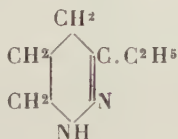
|                 | Trouvé. | Calculé.<br>pour C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> N <sup>2</sup> Cl. |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 17,16   | 17,26                                                              |
| Cl    »   ..... | 21,55   | 21,67                                                              |

**DÉRIVÉ BENZOYLÉ.** — La base se laisse facilement benzoyle, par action du chlorure de benzoyle, en présence d'une solution de soude normale. Après deux cristallisations, l'une dans l'acétone additionnée de quelques gouttes d'eau, la seconde dans l'éther de pétrole 45°-70° bouillant, en refroidissant à 0°, on obtient le dérivé benzoylé sous forme de beaux prismes très nets, légèrement colorés, fondant à 56°; il se dissout très facilement dans l'alcool, l'éther absolu, le benzène et l'acétone tiède.

*Analyse.* — Substance, 0,1265; V, 13<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 55 à 20°; H (corr.), 738<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé.<br>pour C <sup>14</sup> H <sup>18</sup> ON <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 12,12   | 12,2                                                               |

### ÉTHYL-3-TÉTRAHYDROPYRIDAZINE



La  $\gamma$ -chloropropyl-éthylcétone réagit sur l'hydrate d'hydrazine d'une façon beaucoup plus complète que la  $\gamma$ -chlorobutyl éthylcétone, lorsqu'on se place dans les mêmes conditions. A partir de 16<sup>g</sup> de cétone chlorée et 21<sup>g</sup> d'hydrate d'hydrazine, on obtient 14<sup>g</sup> d'éthyltétrahydro-pyridazine distillée; le rendement, d'après cela, atteint 75 pour 100. On ne retrouve, dans la portion neutre, qu'une très petite quantité de cétone chlorée; si l'on en tient compte, le rendement dépasse alors 80 pour 100.

La base s'obtient sous forme d'un liquide incolore, très mobile, bouillant à 77° sous 13<sup>mm</sup>; elle s'altère assez rapidement à l'air et à la lumière en prenant une teinte jaune foncé, puis brune. Elle se combine aux acides minéraux en dégagant beaucoup de chaleur. Si l'on évapore dans

le vide sulfurique, en présence de fragments de potasse caustique, sa solution dans l'acide chlorhydrique, on obtient une masse solide extrêmement hygroscopique, qui se liquéfie aussitôt qu'elle est au contact de l'air; en ajoutant **une solution d'acide chloroplatinique**, on obtient un précipité, mais celui-ci est très altérable et se décompose quand on essaie de le faire cristalliser, en donnant une huile résineuse.

*Analyse.* — Substance, 0,1797; CO<sup>2</sup>, 0,4228; H<sup>2</sup>O, 0,1752.

I. Substance, 0,1108; V, 24<sup>cm³</sup>,5 à 21°; H (corr.), 736<sup>mm</sup>.

II. Substance, 0,0703; V, 15<sup>cm³</sup>,55 à 20°; H (corr.), 737<sup>mm</sup>.

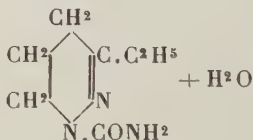
|                  | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> N <sup>2</sup> . |
|------------------|---------|-------|--------------------------------------------------------------------|
|                  | I.      | II.   |                                                                    |
| C pour 100.....  | 64,16   | »     | 64,21                                                              |
| H    "     ..... | 10,91   | »     | 10,79                                                              |
| N    "     ..... | 24,86   | 24,99 | 25,03                                                              |

**DÉRIVÉ BENZOYLÉ.** — Action du chlorure de benzoyle en présence de soude normale; après extraction à l'éther, il se présente sous la forme d'une huile incristallisable, distillable, sans décomposition, à 202° sous 12<sup>mm</sup>,5 en donnant un liquide presque incolore.

*Analyse.* — Substance, 0,1011; V, 11<sup>cm³</sup>,7 à 20°; H (corr.), 733<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>13</sup> H <sup>16</sup> ON <sup>2</sup> . |
|-----------------|---------|-------------------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 13,02   | 12,98                                                             |

#### CARBAMYL-1-ÉTHYL-3-TÉTRAHYDROPYRIDAZINE



On neutralise une solution de 6<sup>g</sup> de la base dans son poids

d'eau à l'aide de la quantité calculée d'acide chlorhydrique concentré; on y ajoute, à froid, une solution saturée de 4<sup>g</sup>,4 de cyanate de potasse et l'on chauffe au bain-marie, à 100°, jusqu'à dessiccation complète. Le résidu solide est repris par l'alcool absolu à froid; on filtre et l'on évapore l'alcool au bain-marie, dans le vide. Le corps obtenu est purifié par deux cristallisations troublées, à 0°, de sa solution dans l'eau chaude; une dernière cristallisation dans l'eau chaude fournit le dérivé sous forme de beaux cristaux prismatiques, très nets, transparents qui s'effleurissent à l'air en devenant opaques. Ce dérivé fond à 81°, par chauffage lent, et renferme 1<sup>mol</sup> d'eau de cristallisation.

*Analyse.* — 0<sup>g</sup>,5930 de substance, chauffés pendant 2 heures à 105°, ont perdu 0<sup>g</sup>,0646; au delà de ce temps de chauffage, on observe une perte bien moindre et proportionnelle au temps, due à une volatilisation de la substance.

Perte de poids pour 100 trouvée, 10,81; perte calculée pour C<sup>7</sup>H<sup>13</sup>ON<sup>3</sup>.H<sup>2</sup>O; 10,41 pour 100.

Substance anhydre, 0,0512; V, 12<sup>cm</sup><sup>3</sup>,1 à 18°; H (corr.), 74<sup>mm</sup>.

|                 | Calculé                                               |
|-----------------|-------------------------------------------------------|
| Trouvé.         | pour C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> ON <sup>3</sup> . |
| N pour 100..... | 27,14      27,15                                      |

*Cyclisation de la γ-chloropropyl-éthylcétone-semicarbazone.*

On chauffe pendant 6 heures à reflux, au bain-marie, un mélange de 4<sup>g</sup> de semicarbazone pure, dissoute dans 15<sup>g</sup> d'alcool absolu, et de 2<sup>g</sup> de pyridine, ce qui représente un excès de 25 pour 100, par rapport à la quantité équimoléculaire. L'opération terminée, on élimine l'alcool, par distillation dans le vide, vers 30°, et l'on entraîne ainsi l'excès de pyridine. Le résidu huileux, jaunâtre, est repris par un peu d'eau, qui laisse une très faible quantité (insuffisante pour l'analyse) d'un produit solide insoluble; on filtre et l'on concentre la solution à froid dans un dessiccateur à vide contenant de l'acide sulfurique: il se dépose

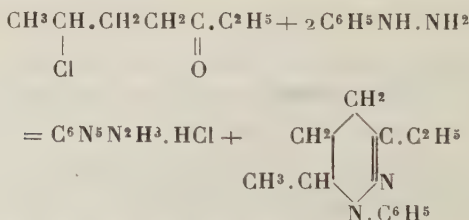
de petits cristaux prismatiques, très nets, souillés d'une huile incristallisable. On les sépare par essorage et l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. On obtient des prismes transparents, s'effleurissant à l'air en devenant opaques et possédant tous les caractères de la carbamyl-éthyltétrahydropyridazine. Ils fondent à  $81^{\circ}$  et le mélange des deux produits fond encore au même point. L'analyse confirme l'identité de composition.

*Analyse.* — Substance, 0,0934; perte de poids au bout de 2 heures à  $105^{\circ}$ ; 0,0093; perte pour 100 trouvée, 9,97; calculée, 10,41. — Substance anhydre, 0,0603; V,  $14^{\text{cm}^3}$ , 7 à  $20^{\circ}$ ; H (corr.), 729<sup>mm</sup>.

|                 | Trouvé. | Calculé<br>pour $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{ON}^3$ . |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------|
| N pour 100..... | 27,24   | 27,15                                                  |

#### IV. — ACTION DE LA PHÉNYLHYDRAZINE.

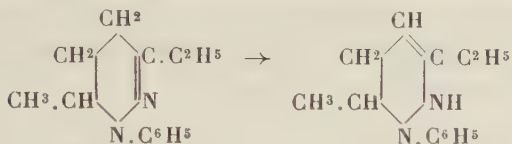
Lorsqu'on chauffe les cétones  $\gamma$ -chlorées avec un excès de phénylhydrazine en milieu alcoolique, on obtient les N-phényltétrahydropyridazines, par une réaction de tous points comparable à celle que fournit l'hydrate d'hydrazine. Par exemple :



Les combinaisons obtenues sont solides, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides minéraux. Elles réagissent sur l'isocyanate de phényle en conduisant à des dérivés cristallisés; par suite, elles peuvent répondre à une formule de constitution tautomère de la précédente, résultant de



la migration de 1<sup>at</sup> d'hydrogène sur l'azote non substitué :



*Partie expérimentale.*

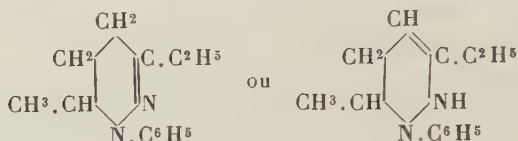
On mélange 1<sup>mol</sup> de cétone  $\gamma$ -chlorée avec 2<sup>mol</sup>,2 de phénylhydrazine, en solution dans son poids d'alcool absolu. Le mélange donne lieu déjà à un échauffement sensible à la main. On chauffe à reflux, au bain-marie bouillant, pendant 3 heures. Le liquide prend d'abord une coloration rouge foncé intense, qui vire peu à peu au rouge brun et il se précipite, par refroidissement, du chlorhydrate de phénylhydrazine. On reprend le mélange par un peu d'eau et l'on chasse l'alcool en distillant vers 30°-35°, au bain-marie, dans le vide. Le résidu aqueux est ensuite acidifié peu à peu, par addition d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, en opérant à 0°. L'excès de phénylhydrazine fournit un abondant précipité de chlorhydrate; on essore et la solution chlorhydrique est débarrassée des produits neutres par épuisement à l'éther. Après lavage à l'eau et dessiccation sur le sulfate de sodium, cette solution étherée laisse comme résidu, après évaporation, une petite quantité de cétone  $\gamma$ -chlorée non transformée.

D'autre part, on ajoute peu à peu à la solution acide, en opérant à 0°, du carbonate de potasse solide jusqu'à saturation; il se sépare une huile épaisse, colorée en brun rouge. On épuise à l'éther, on sèche la solution étherée obtenue sur le carbonate de potassium solide et l'on chasse l'éther, par distillation au bain-marie.

Le fractionnement du résidu sous pression réduite, fournit d'abord un peu de phénylhydrazine. On recueille

ensuite un produit bouillant au-dessus de  $200^{\circ}$  sous  $12^{\text{mm}}$ - $13^{\text{mm}}$ , liquide extrêmement épais, qui constitue la phényl-tétrahydropyridazine cherchée. On peut facilement faire cristalliser le produit ainsi isolé.

PHÉNYL-1-ÉTHYL-3-MÉTHYL-6-TÉTRAHYDROPYRIDAZINE



On fait réagir  $13^{\text{g}},5$  de phénylhydrazine sur  $10^{\text{g}}$  de  $\gamma$ -chlorobutyl-éthylcétone, au sein de  $15^{\text{g}}$  d'alcool absolu. On obtient finalement  $5^{\text{g}}$  d'un produit très visqueux, légèrement coloré en jaune et bouillant, sans décomposition, à  $205^{\circ}$ - $207^{\circ}$  sous  $11^{\text{mm}}$ . En reprenant ce produit par un peu d'éther absolu tiède et refroidissant la solution à  $0^{\circ}$ , on obtient une poudre cristalline blanche, qu'il suffit d'essorer et de laver avec un peu d'éther à  $0^{\circ}$ .

La combinaison obtenue fond à  $80^{\circ}$  en un liquide limpide, incolore. Elle est douée d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acétamide et celle de la phénylhydrazine. Elle s'altère à l'air et à la lumière, et il est recommandable de la conserver en tube scellé privé d'air. Elle est très peu soluble dans l'éther absolu à  $0^{\circ}$  et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'acétone. Par évaporation spontanée de sa solution dans l'éther absolu tiède, on obtient des cristaux très nets, transparents, légèrement colorés en jaune et qui donnent par écrasement une poudre blanche.

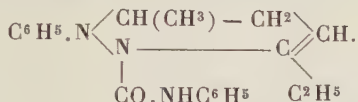
*Analyse.* — Le dosage de l'azote, par la méthode de Dumas, fournit toujours des chiffres trop faibles, et il est nécessaire de prolonger la combustion pendant très longtemps. La méthode de Kjeldahl fournit de meilleurs nombres.

I. Substance,  $0,1136$ ; V,  $13^{\text{cm}^3},6$  à  $19^{\circ}$ ; H (corr.),  $735^{\text{mm}}$ .

II. Substance,  $0,3386$ ;  $\text{SO}^+\text{H}^2 \frac{\text{N}}{4}$ ,  $5^{\text{cm}^3},60$ .

|                 | Trouvé |       | Calculé                                                  |
|-----------------|--------|-------|----------------------------------------------------------|
|                 | I.     | II.   | pour<br>C <sup>13</sup> H <sup>18</sup> N <sup>2</sup> . |
| N pour 100..... | 13,55  | 14,08 | 13,89                                                    |

PHÉNYL-1-PHÉNYLCARBAMYL-2-MÉTHYL-6-ÉTHYL-3-TÉTRAHYDOPYRIDAZINE

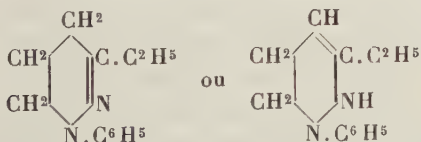


On obtient ce dérivé en versant goutte à goutte, à 0°, une solution benzénique de 1<sup>g</sup>,3 (1<sup>mol</sup> + 10 pour 100) d'isocyanate de phényle dans une solution benzénique de 2<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup>) de la base; on abandonne le mélange pendant plusieurs heures. Il se précipite peu à peu un corps solide jaunâtre. Après deux cristallisations dans le benzène bouillant, puis dans l'alcool chaud, on obtient un solide blanc, compact, formé de très petites paillettes et fondant à 152°-153°, peu soluble dans l'alcool et le benzène à froid, peu soluble dans l'éther, le chloroforme, mais facilement dans l'acétone.

*Analyse.* — Substance, 0,0963; V, 11<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 25 à 19°; H(corr.), 739<sup>mm</sup>.

|                 | Calculé |                                                        |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------|
|                 | Trouvé  | pour C <sup>20</sup> H <sup>23</sup> ON <sup>3</sup> . |
| N pour 100..... | 13,25   | 13,10                                                  |

PHÉNYL-1-ÉTHYL-3-TÉTRAHYDOPYRIDAZINE



On fait agir 13<sup>g</sup> de γ-chloropropyl-éthylcétone sur 23<sup>g</sup> de

phénylhydrazine, en solution dans 20<sup>s</sup> d'alcool absolu. On obtient à 212°-214° sous 16<sup>mm</sup> un liquide très épais, légèrement coloré en jaune, et qui cristallise lorsqu'on refroidit à 0° sa solution dans un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole. C'est une poudre cristalline blanche, fondant à 77°-78°, très altérable à l'air et à la lumière, et que l'on conserve en tubes scellés dans lesquels on a fait le vide.

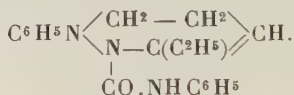
*Analyse.* — Elle offre les mêmes particularités que pour l'homologue précédent.

I. Substance, 0,0961; V, 12<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 6 à 21°; H (corr.), 746<sup>mm</sup>.

II. Substance, 0,3659; H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup>  $\frac{N}{4}$ , 6<sup>cm</sup><sup>3</sup>, 5.

|                      | Trouvé. |       | Calculé<br>pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>16</sup> N <sup>2</sup> . |
|----------------------|---------|-------|---------------------------------------------------------------------|
|                      | I.      | II.   |                                                                     |
| N pour 100 . . . . . | 14,8    | 15,16 | 14,92                                                               |

PHÉNYL-1-PHÉNYLCARBAMYL-2-ÉTHYL-3-TÉTRAHYDRO-PYRIDAZINE



On dissout 2<sup>g</sup>,7 (1<sup>mol</sup>) de la base dans 5<sup>g</sup> de benzène sec et l'on ajoute peu à peu, en opérant à 0°, une solution de 2<sup>g</sup> (1<sup>mol</sup> + 10 pour 100) d'isocyanate de phényle dans 3<sup>s</sup> de benzène sec; au bout de quelques heures, il se forme un précipité blanc jaunâtre ayant l'aspect de petits sphéro-cristaux. On essore et on lave avec un peu de benzène sec, refroidi à 0°. Après plusieurs cristallisations dans l'acétate d'éthyle absolu et, finalement, dans l'alcool à chaud, on obtient de belles aiguilles brillantes, courtes, légèrement teintées en brun, qui fondent à 158°. Presque insolubles dans l'alcool et dans l'acétone à froid, elles

s'y dissolvent facilement à chaud; elles sont peu solubles dans le benzène et le chloroforme.

*Analyse.* — Substance, 0,1029; V, 12<sup>cm</sup>³, 5 à 19°; H (corr.), 741<sup>mm</sup>.

|                 | Calculé |                                                        |
|-----------------|---------|--------------------------------------------------------|
|                 | Trouvé. | pour C <sup>19</sup> H <sup>21</sup> ON <sup>3</sup> . |
| N pour 100..... | 13,85   | 13,70                                                  |



























3 8198 301 732

UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

